Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — H. Becker, Elektrochemiker, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Dr. J. Billiter, Wien. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, M. d. H., Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Rombach. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. H. Danneel, Elektrochemiker, Genf. — W. Ebert, Ingenieur, Berlin. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — Dr.-Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor, Berlin. — Dr. O. Hoenigschmid, Prag. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig. — Dr. R. Lorenz, Professor, Frankfurt a. M. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. H. Mennicke, Elektrometallurg, Mannheim. — A. Minet, Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — A. Moser, Dozent an der technischen Hochschule, Moskau. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — J. Nußbaum, Elektrochemiker, Wien. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Professor an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Leipzig. — R. Pitaval, Hütteningenieur, Paris. — Dr. P. Rohlander, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — Dr. Roloff, Elektrochemiker, Hagen. — Dr.-Ing. M. Schlötter, Chemiker, Leipzig. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl.-Hütteningenieur der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,
Direktor der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin-Nonnendamm
Dozent an der Kgl. Technischen Hochschule, Breslau.

XLI. Band.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1912

Monographien

über

angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Privatdozent an der Technischen Hochschule, Wien. — H. Becker, Elektrochemiker, Paris. — Anson G. Betts, Elektrometallurg, Troy, N. Y. — Dr. J. Billiter, Wien. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. W. Borchers, M. d. H., Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — J. Bronn, Chemiker, Rombach. — Geheimer Regierungs-Rat Dr. A. Classen, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Elektrochemiker, London. — Dr. H. Danneel, Elektrochemiker, Genf. — W. Ebert, Ingenieur, Berlin. — Dr. J. Ephraim, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — Dr. G. Erlwein, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — Dr. P. Ferchland, Chemiker und Patentanwalt, Berlin. — A. J. Fitz-Gerald, Niagara-Falls, New York. — Dr.-Ing. F. E. Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor, Berlin. — Dr. O. Hoenigschmid, Prag. — Dr. M. Huth, Chemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin. — J. B. C. Kershaw, F. I. C. Elektrochemiker, London. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Universität Leipzig. — Dr. R. Lorenz, Professor, Frankfurt a. M. — Dr. R. Lucion, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — Dr. H. Mennicke, Elektrometallurg, Mannheim. — A. Minet, Paris. — Dr. A. Miolati, Professor am Kgl. italienischen Gewerbemuseum, Turin. — A. Moser, Dozent an der technischen Hochschule, Moskau. — Dr. B. Neumann, Professor an der Techn. Hochschule, Darmstadt. — Dr. K. Norden, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenson, Direktor bei der Aktien-Gesellschaft zu Stolberg und in Westfalen, Stolberg. — J. Nußbaum, Elektrochemiker, Wien. — Dr. W. Palmaer, Professor an der Technischen Hochschule, Stockholm. — Dr. F. Peters, Professor an der Königl. Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfanhauser, Fabrikant, Leipzig. — R. Pitaval, Hütteningenieur, Paris. — Dr. P. Rehlander, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. J. W. Richards, Professor an der Lehigh-University, Bethlehem, Pa. — Dr. Roloff, Elektrochemiker, Hagen. — Dr.-Ing. M. Schlötter, Chemiker, Leipzig. — Titus Ulke, Elektrometallurg und Hütteningenieur, New York. — M. v. Uslar, Dipl.-Hütteningenieur der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Viktor Engelhardt,

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske-A.-G., Berlin,
Direktor der Gesellschaft für Elektrostahlanlagen m. b. H., Berlin-Nonnendamm
Dozent an der Kgl. Technischen Hochschule, Breslau.

XLI. Band.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1912

Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden

von

Dr. Jean Billiter
Privatdozent an der Universität Wien

—

I. Teil

Mit 189 Abbildungen im Text

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp
1912

Vorwort.

Anfangs der 80er Jahre wurde die technische Durchführbarkeit der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung in Fachkreisen noch bezweifelt, die Versuche, die zu dieser Zeit bekannt wurden, lieferten keine Ergebnisse, welche dieser Ansicht widersprachen, aber wenige Jahre darauf änderte sich die Sachlage von Grund auf und am Ende der 80er Jahre wurde bereits die „Elektron-Aktiengesellschaft" gegründet. Sie errichtete erst eine 400-pferdige Anlage in Griesheim, welche der industriellen Gewinnung von Chlorkalk und Ätzkali durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen diente und vergrößerte dieselbe, als sie zufriedenstellend arbeitete, auf ca. 2100 PS. Es folgte der Bau anderer entsprechender Anlagen, die schließlich insgesamt etwa 33000 PS. verwendeten.

Auch von englischer Seite nahm man anfangs der 90er Jahre die Lösung dieser Frage in Angriff und auch hier wurden wichtige Verfahren ausgearbeitet, das Verfahren Le Sueurs und das Hargreaves-Bird-Verfahren.

Amerika blieb nun auch nicht zurück und beteiligte sich an dem Wettstreit und heute stehen wohl etwa 70000 PS. im Dienste der elektrolytischen Alkalichloridzerlegung (davon entfallen ca. 6000 PS auf Quecksilberverfahren).

Recht deutlich spiegelt sich das zunehmende Interesse der Industriellen für die Alkalichloridelektrolyse in der Zunahme der Patentanmeldungen wieder. So wurden im Jahre 1888 vier, 1889 zwei, 1890 acht, 1891 zwölf, 1892 siebzehn und 1893 sechsunddreißig Britische Patente auf diesen Gegenstand erteilt (dies mit Ausschluß der Patente, bei welchen Quecksilberkathoden verwendet werden). In den folgenden Jahren nimmt die Patentzahl wieder ab: 1894 neunzehn, 1895 acht usf. und erst in allerletzter Zeit macht sich wieder ein etwas gesteigertes Interesse bemerkbar.

Die rasche und bedeutende Ausbreitung dieses Zweiges der technischen Elektrochemie bekundet seine Wichtigkeit und so ist es nicht zu verwundern, daß sich erfinderische Geister aller Nationen an der Lösung der neu auftretenden Probleme und an der Ausgestaltung der Verfahren beteiligten. Die Zahl der Patente, die insgesamt auf derartige Vorschläge erteilt wurden, ist denn auch eine so große, daß eine Beschränkung notwendig erscheint, sollen diese Patente in einigermaßen übersichtlicher Form besprochen werden können. Da nun wohl alle wichtigeren Verfahren in einem der drei Länder: Deutschland, England und Vereinigte Staaten von Nordamerika zum Patente angemeldet worden sind, glaubte ich mich auf die Besprechung der Patente dieser drei Staaten beschränken zu dürfen.

Von vornherein wurden diejenigen Patente ausgeschieden, nach welchen flüssige Kathoden (also Quecksilberkathoden bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen, Bleikathoden bei der Schmelzflußelektrolyse) verwendet werden, weil diese bereits in einer Monographie von Lucion erschöpfend behandelt worden sind. Die übrigen Patente — rund 450 an der Zahl — habe ich hier möglichst vollständig zusammengestellt.

Von der Ansicht ausgehend, daß eine solche Patentzusammenstellung für den Praktiker nur dann von Wert ist, wenn aus derselben ersichtlich gemacht wird, was eigentlich patentiert ist, habe ich von sämtlichen deutschen Patenten, welche Verfahren und Apparate betreffen, die Patentansprüche wörtlich zitiert. Und da sich das Interesse wohl besonders denjenigen Verfahren zuwendet, welche industriell verwertet worden sind, habe ich die Patente, welche letztere Verfahren betreffen, vollinhaltlich aufgenommen.

Um es auch denjenigen, welche diesem speziellen Zweige der Technik fernerstehen, zu erleichtern, eine Ansicht über den Wert der einzelnen Vorschläge zu gewinnen, habe ich bei jedem Patent in einer Diskussion die prägnantesten Vor- und Nachteile der vorgebrachten Vorschläge mit knappen Worten zu beleuchten versucht. Außenstehende dürften daraus wohl auch einen Einblick gewinnen können, was technisch möglich und was technisch wichtig ist.

Die deutschen und die britischen Patente habe ich chronologisch in die Gruppen: Verfahren und Apparate, Diaphragmen, Elektroden (-konstruktionen, -materiale, -anschlüsse) geordnet. Die Patente der Vereinigten Staaten von Amerika sind alle in einer Gruppe in zeitlicher Aufeinanderfolge geordnet, doch habe ich es

dabei zweckmäßig gefunden, bei diesen Patenten insofern von der streng chronologischen Gruppierung abzusehen, als ich verschiedene Patente eines und desselben Autors auf das erste unmittelbar folgen ließ (ohne Rücksicht auf das Datum der Erteilung). Da sich in Deutschland oder England patentierte Verfahren hier wiederfinden, da ferner die Patenterteilung in den Vereinigten Staaten manchmal erst viele Jahre nach der Anmeldung erfolgt, erschien mir diese abweichende Anordnung der amerikanischen Patente geboten zu sein.

Damit die vorliegende Patentzusammenstellung auch als bequemes Nachschlagebuch benutzt werden kann, habe ich der Patentbesprechung ein Verzeichnis der Nummern der deutschen, britischen und amerikanischen Patente angeschlossen, die im Texte besprochen wurden, und ferner ein alphabetisches Namenverzeichnis.

Eine kurze theoretische Darlegung der Grundzüge jeder rationellen elektrolytischen Alkalichloridzerlegung wurde als Einleitung vorausgeschickt, um bei der Beschreibung und Besprechung der Patente als bekannt vorausgesetzt werden zu können.

Die genauere Beschreibung industrieller Anlagen, welche zur elektrolytischen Alkalichloridzerlegung mit festen Metallkathoden dienen, wird in einem II. Bande erfolgen, der noch in diesem Jahre erscheinen wird.

Wien im Januar 1912.

Dr. Jean Billiter.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Leitet man den elektrischen Strom durch die Lösung eines Alkalichlorides, so tritt Chlor an der Anode in Gasform und in gelöster Form als Hauptprodukt der Elektrolyse auf, während sich an der Kathode wahrscheinlich zunächst Alkalimetall resp. eine Legierung des Alkalimetalls mit dem Kathodenmetall bildet, die sich mit dem Lösungsmittel unter Wasserstoffentwicklung zu Ätznatron umsetzt.

Neben Chlor entwickeln sich an Platinanoden größere oder geringere Anteile von Sauerstoff, an Kohlenanoden entsprechende Mengen von Kohlensäure (meist neben etwas Sauerstoff), um so größere, je verdünnter die Salzlösung ist, welche man der Elektrolyse unterwirft.

Tabelle 1.
(Nach Messungen von Foerster.)

Konzentration des Elektrolyten an KCl	Zur Sauerstoffentwicklung verwendete Prozente der Stromarbeit	Konzentration an freier Säure dicht unter der Anode
0,33 — 0,22 normal	6,3	0,01
0,48 — 0,43 „	3,15	0,005
0,98 — 0,92 „	1,20	0,0024
1,47 1,42 „	0,43	0,0014
1,96 — 1,92 „	0,20	0,0007
3,16 — 3,04 „	0,09	0,0001

Gleichzeitig erlangt die unmittelbare Anodenumgebung saure Reaktion und zwar ist diese um so stärker, je verdünntere Salzlösung man verwendet.

Nach den Gleichungen:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO$$

$$HClO \rightleftarrows H^{\cdot} + ClO'$$

bildet sich in unmittelbarer Anodenumgebung eben etwas unterchlorige Säure, deren Anionen ClO′ unter Sauerstoffentwicklung anodisch entladen werden und es läßt sich nach den Prinzipien des

Massenwirkungsgesetzes aus diesen Reaktionsgleichungen voraussehen, daß die Hypochloritbildung, also auch die Sauerstoffentladung mit abnehmender Cl'-Konzentration zunehmen muß, daß sie bei saurer Reaktion (größerer H'-Konzentration) des Anolyten geringer bleiben, durch Eintritt von OH'-Ionen (mit der eine starke Abnahme der H'-Konzentration verbunden ist) aber stark steigen muß.

Um die Elektrolyse mit guten Stromausbeuten durchführen zu können, muß man also vor allem darauf bedacht sein, das kathodisch gebildete Alkali von der Anode fernzuhalten. Dazu ist es in erster Linie erforderlich einer mechanischen Durchmengung des Anolyten mit dem Katholyten vorzubeugen, welche nur zu leicht durch die elektrolytisch entwickelten Gase herbeigeführt werden kann.

Man kann diesen Zweck erreichen, indem man z. B. den Anodenraum von dem Kathodenraum durch ein poröses Diaphragma abgrenzt, welches einen großen Diffusionswiderstand besitzt und die Flüssigkeitsströmungen in den einzelnen Elektrodenräumen lokalisiert. Natürlich wird man ein haltbares Diaphragma zu verwenden bestrebt sein, welches dem Strome trotz seines großen Diffusionswiderstandes möglichst guten Durchgang gewährt. Je feinporiger und gleichmäßiger die Diaphragmamasse ist, desto besser wird dieses Ziel erreicht. So war man denn in erster Linie bestrebt, Diaphragmen herzustellen, welche bei großer Feinporigkeit und Gleichmäßigkeit genügende Haltbarkeit besitzen. Die Lösung dieser Aufgabe war nicht leicht, aber sie gelang schließlich auf mehrere Arten. Damit war eine Möglichkeit gegeben, die Elektrolyse dauernd ohne allzugroße Stromverluste durchzuführen, wenn man sich auch noch damit begnügen mußte, ganz verdünnte Laugen zu gewinnen, denn die Sauerstoff- resp. die Kohlensäureentwicklung an der Anode und die prozentischen Stromverluste nahmen noch stark zu, wenn man die Laugenkonzentration im Katholyten ansteigen ließ. Folgende Versuchsreihe[1] illustriert dies

Tabelle 2.

Zeit	Mittlere Stromausbeute in diesem Zeitabschnitt	g-Äquivalente in 100 ccm KCl	g-Äquivalente in 100 ccm KOH
0 — 2 Stunden	88,06	0,8382	0,0418
2 — 4 „	69,30	0,2224	0,0754
4 — 6 „	66,50	0,2096	0,1071
6 — 8 „	58,02	0,2066	0,1331

1) Z. f. anorgan. Chem. XXIII, 103.

Nun kann man freilich etwas bessere Resultate erzielen, als diese Tabelle aufweist, man wird sich aber bei solcher Arbeitsweise immer damit begnügen müssen, 1-, höchstens 1,4-normale Laugen kathodisch zu gewinnen, wenn man mehr wie 75% Stromausbeute erzielen will.

Die Ursache dieser Stromverluste ist darin zu erblicken, daß das Kathodenprodukt sich an der Stromleitung beteiligt. Es werden nämlich an der Kathode entstandene OH'-Ionen in den Anodenraum elektrisch überführt, dabei geht Kathodenprodukt verloren und die anodische Sauerstoffentwicklung resp. die Kohlensäurebildung und der Anodenaufbrauch wird befördert.

Diese Stromverluste können verringert werden:

1. wenn man dafür sorgt, daß die Chloridkonzentration stets eine hohe bleibt;

2. wenn man die Elektrolyse bei höherer Temperatur vornimmt;

3. wenn man das Andringen der OH'-Ionen an die Anode durch eine entgegengerichtete Flüssigkeitsströmung erschwert;

4. die Alkalikonzentration nicht zu hoch steigen läßt;

5. das Kathodenprodukt möglichst schnell und möglichst vollständig aus dem Bereiche der Stromlinien entfernt,

6. wenn man an der Kathode Alkali-Amalgam herstellt und dieses erst außerhalb der Zelle durch Wechselwirkung mit Wasser in Ätzalkali umsetzt,

7. durch Verwendung eines Diaphragmas, welches den OH'-Ionen keinen Durchtritt gewährt.

ad 1. Die elektrische Stromleitung besteht darin, daß elektrische Massen durch den Querschnitt der Strombahn treten. Die Stromintensität wird durch die Größe der elektrischen Massen dargestellt, welche in der Zeiteinheit durch den Einheitsquerschnitt fließen. Bei der elektrolytischen Stromleitung sind es die mit elektrischer Masse behafteten Ionen, welche dem Potentialabfalle folgend durch den Flüssigkeitsquerschnitt bewegt werden, alle Anionen zur Anode, alle Kationen zur Kathode. Die Beweglichkeit (Wanderungsgeschwindigkeit) der einzelnen Ionen ist verschieden groß, sie steigt mit steigender Temperatur, der Temperaturkoeffizient dieser Steigerung ist aber für verschiedene Ionen verschieden groß. Die Geschwindigkeit aller Ionen ist cet. par. aber der Größe des Potentialabfalles im Elektrolyten direkt proportional.

Es ist evident, daß die Zahl der (einwertigen) Ionen, welche in der Zeiteinheit durch den Einheitsquerschnitt wandern, bei kon-

stanter Stromdichte (Stromstärke pro Einheitsquerschnitt der Strombahn) immer dieselbe bleibt, wie groß auch die Zahl der Ionen sein möge, daß aber die Geschwindigkeit, mit welcher die einzelnen Ionen sich bewegen, um so geringer, der Potentialabfall pro Längeneinheit des Stromweges um so kleiner bleibt, je größer die Ionenzahl cet. par. ist.

Die Erhöhung der Chloridkonzentration hat also zur Folge:

a) den Potentialabfall (also auch den Spannungsverbrauch) und die Geschwindigkeit der Ionen bei gleicher Stromdichte zu verringern;

b) den Anteil, welchen die OH'-Ionen an der Stromleitung nehmen, prozentisch herabzusetzen.

Da nämlich alle Ionen der elektrizitättreibenden Kraft folgen, ist der Anteil, den die einzelnen Ionen an der Stromleitung nehmen, proportional ihrer Zahl (Konzentration c) und ihrer Beweglichkeit (die Beweglichkeit v des OH'-Ions ist bei Zimmertemperatur etwa dreimal so groß wie die des Cl'-Ions). Das Verhältnis, in welchem die einzelnen Anionen 1, 2 usw. zur Anode vorschreiten, entspricht also den Verhältnissen: $c_1 v_1 : c_2 v_2$ usw.;

c) die ClO'-Bildung durch die zwei erwähnten Umstände in der Anodenumgebung zu erschweren.

Die Aufrechterhaltung hoher Chloridkonzentrationen (wenigstens in weiterer Anodenumgebung) bildet darum aus mehreren Gründen eine außerordentlich wichtige Bedingung für den Erfolg der Elektrolyse.

ad 2. Wie eingangs erwähnt, wird die Ionenbeweglichkeit (also auch die Leitfähigkeit) durch Temperatursteigerung erhöht, hierdurch wird abermals der Spannungsverbrauch verringert. Da aber die Beweglichkeit der Cl'-Ionen bei steigender Temperatur schneller zunimmt wie diejenige der OH'-Ionen, wird auch der Anteil, den letztere an der Stromleitung nehmen, abermals verringert. Zudem wächst die Löslichkeit der Alkalichloride (besonders von KCl) mit steigender Temperatur an, so daß man auch das Konzentrationsverhältnis der Cl'- zu dem der OH'-Ionen günstiger gestalten kann wie bei Zimmertemperatur.

ad 3. Unter dem Potentialgradienten von 0,1 Volt pro Zentimeter erlangen die Chlorionen bei Zimmertemperatur eine Geschwindigkeit von 0,00067 mm, die OH'-Ionen eine solche von 0,0018 mm pro Sekunde. Pro Stunde legen die Chlorionen also einen Weg von 2,412, die OH'-Ionen einen solchen von 6,48 mm zurück.

Durch konzentrierte Kochsalzlösung fließt bei diesem Potentialgradienten (Zimmertemperatur) ein Strom von rund 2 Ampère pro 1 qdm Lösungsquerschnitt. Ein solcher Strom kann in der Stunde 3 g NaOH abscheiden, welche aus ca. 4,4 g NaCl entstehen. Geht man von 27 volumproz. Kochsalzlösung aus, so ist die erforderliche Salzmenge in rund 16,3 ccm der Lösung enthalten. Um das elektrolytisch zerlegte Salz nachzuliefern, müssen also mindestens 16,3 ccm Salzlösung pro Stunde durch 1 qdm Querschnitt fließen, die Strömungsgeschwindigkeit beträgt somit 1,6 mm pro Stunde, sie ist also viel kleiner als die Geschwindigkeit der OH'-Ionen (6,48 mm).

Man sieht also, daß es zwar nicht möglich ist, gute Stromausbeuten bei völliger Erschöpfung der Salzlösung zu erzielen, wenn man auch die letztere den OH'-Ionen entgegenführt, daß es aber möglich sein muß, die Stromverluste theoretisch auf 0 herabzudrücken, wenn man die Lösung den OH'-Ionen entgegen mit einer Geschwindigkeit von mindestens 6,48 mm pro Stunde führt, unter den herangezogenen Versuchsbedingungen also rund das vierfache Volum der zur bloßen Nachsättigung erforderlichen Minimalmenge 27 proz. Kochsalzlösung durch den Querschnitt von 1 qdm fließen läßt und also rund 4,6 proz. Ätznatronlösung neben ca. 20,3 % unzersetzten Chlorids zu gewinnen sucht.[1]

Nun schiebt die nachrückende Lösung die Lauge freilich auf keinen Fall ganz glatt vor sich her, sie vermischt sich immer etwas mit ihr. Die praktisch erzielbaren Stromausbeuten stehen deshalb hinter diesem Grenzwerte etwas zurück, sie nähern sich ihnen um so mehr, je ruhiger die Flüssigkeiten sich verdrängen, je vollständiger Schlieren- und Wirbelbildungen ausgeschlossen werden, je kurzer auch die Berührung der Schichten währt usw. Die erzielten Resultate werden also durch die größere oder geringere Zweckmäßigkeit der Anordnung beeinflußt, die mechanische Vermengung kann durch ein Diaphragma verhütet werden, doch ist die Anwendung eines solchen bei horizontaler Anordnung über-

1) Dadurch, daß man salzärmere Lösungen zur Speisung verwendet, kann man das Konzentrationsverhältnis von NaOH zu NaCl in der Kathodenlösung (bei gleicher Ausbeute) nicht verbessern (wie das wohl von mehreren Erfindern vermutet wurde), denn mit dem Salzgehalt der Lösung sinkt auch ihre Leitfähigkeit. Bei gleichem Potentialgradienten erzielt man kleinere Stromdichten, also niedrigere Alkalikonzentrationen, und die Arbeitsbedingungen sind nach Seite 4 in verdünnteren Lösungen ungünstiger.

In obiger roher Überschlagsrechnung sind die Änderungen der Chloridkonzentrationen, die infolge der Verarmung des Anolyten, der Überführung und der Verdampfung auftreten, unberücksichtigt geblieben.

flüssig. Das Alkali wird um so leichter von der Anode ferngehalten, je größer der Weg ist, den die Ionen von der Kathode bis zur Anode zurücklegen, der Spannungsbedarf steigt aber cet. par. mit der Länge dieses Weges.

Im übrigen werden die Arbeitsverhältnisse, wie früher gezeigt wurde, günstiger, wenn man hohe Chloridkonzentrationen und erhöhte Temperatur herstellt.

Der Anolyt führt etwas gelöstes Chlor und unterchlorige Säure mit sich, in Wechselwirkung mit dem kathodischen Alkali bildet sich Hypochlorit, das an der Kathode reduziert wird. Kohn und O'Brien[1] bestimmten den Löslichkeitskoeffizienten des Chlors in gesättigter Kochsalzlösung bei verschiedener Temperatur und fanden:

Tabelle 3.

Temperatur	Löslichkeitskoeffizient (reduziert auf 6° und 760 mm)
14,5°	0,3607
29°	0,3125
60°	0,1332
82°	0,0586

Die Löslichkeit nimmt, wie dies bei Gasen die Regel ist, mit steigender Temperatur schnell ab, die Löslichkeit in gesättigter Kochsalzlösung ist etwa sechsmal kleiner wie in Wasser und so nieder, daß die Stromarbeit, welche auf Reduktion verwendet wird, prozentisch, zumal bei erhöhter Temperatur, äußerst gering bleibt.

Die Führung des Elektrolyten im Gegenstrom zu den OH'-Ionen vom Anodenraum in den Kathodenraum, bildet denn auch bei der Chloridelektrolyse mit festen Metallkathoden eine äußerst wichtige Arbeitsbedingung, welche von allen moderneren Verfahren beobachtet wird und die die Gewinnung konzentrierterer Ätzalkalilösungen mit hohen Stromausbeuten ermöglicht.

ad 4. Es wurde bereits angeführt, daß der Anteil, welchen die einzelnen Ionenarten an der Stromleitung nehmen, ihrer Konzentration cet. par. proportional ist, es ist somit evident, daß die Stromausbeute, mit steigender Alkalikonzentration im Kathodenraum, abnimmt. Würde man sich damit begnügen, äußerst verdünnte Laugen zu gewinnen, so wäre es unschwer, die Chloralkalielektrolyse mit guter Stromausbeute durchzuführen; die Eindampfkosten der verdünnten Laugen wären aber sehr hohe, deshalb

1) Journ. of the Amer. Chem. Soc. 1899.

muß man aus wirtschaftlichen Gründen die Gewinnung konzentrieterer Laugen anstreben. Die Höhe der mit guter Stromausbeute erzielbaren Alkalikonzentration ist nach Vorstehendem von den Arbeitsbedingungen, der Zellenkonstruktion usw. abhängig. Läßt man die Lösung während der Elektrolyse nicht zirkulieren, so fällt die Ausbeute selbst unter sonst günstigen Bedingungen (hohe Chloridkonzentration, hohe Temperatur, feinporiges Diaphragma) unter 80 %, wenn die Konzentration der Ätzalkalis in der Kathodenlauge höher wie 1,2—1,4-normal steigt (vgl. Tab. 2 Seite 2).

ad 5. Die bei gleicher Stromausbeute erzielbare Alkalikonzentration kann erhöht werden, wenn man das Kathodenprodukt schnell aus dem Bereiche der Stromlinien entfernt. Wäre es möglich, das Ätzalkali im Momente seiner Bildung quantitativ zu entfernen, so könnte die Elektrolyse ohne weiteres mit quantitativer Stromausbeute durchgeführt werden, gelingt es aber auch nur einen Teil davon aus dem Stromkreise zu entfernen, so wird die bei gleicher Stromausbeute erzielbare Laugenkonzentration entsprechend gesteigert.

Auch diese Arbeitsbedingung wird in verschiedenen Anordnungen mit gutem Erfolge eingehalten

ad 6. Alkaliamalgam wird bei der Elektrolyse mit flüssigen Kathodenmetallen als Zwischenprodukt gebildet. Als Kathode dient Quecksilber in wässriger Lösung, geschmolzenes Blei bei der Schmelzflußelektrolyse. Die betreffenden Verfahren fallen aber nicht in den Rahmen dieser Monographie, sie sind bereits im Band XXIII der Monographien behandelt worden

ad 7. Die technische Lösung des äußerst verlockenden Problems, ein solches Diaphragma von auswählender Durchlassigkeit herzustellen, ist leider bisher nicht gelungen

Elektrodenmateriale.

Als Anoden kamen lange Zeit hindurch nur Platin und Kohle bezw. Graphit in Betracht, seit einigen Jahren werden aber auch widerstandsfähige Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd hergestellt.

Die Widerstandsfähigkeit der Platin-Elektroden wird durch Iridiumzusatz erhöht (ca. 10 %), Ruthenium ist möglichst zu entfernen, da es die Legierung brüchig macht.

Die Haltbarkeit, welche verschiedene Elektrodenkohlensorten als Anoden bei der Alkalichloridelektrolyse aufweisen, wird durch nachstehende Meßreihe (s. Tab. 4) illustriert.

Die Haltbarkeit der Kohlen läßt sich durch kein äußeres Kennzeichen feststellen, die höchste Haltbarkeit besitzt der künstliche Graphit Achesons.

Die Haltbarkeit der Eisenoxydelektroden soll eine vorzügliche sein, ihre Lebensdauer soll mehrere Jahre erreichen.

Tabelle 4.

Die Elektrolyse wurde in 250 ccm einer Lösung von 50 g NaCl und 0,5 g K_2CrO_4 durchgeführt. Die Anoden hatten 7 × 4,5 cm Fläche und wurden zwischen zwei gleich großen Kathoden angeordnet, die Stromstärke betrug 2,1 Ampère, die Stromdichte also rund 3333 Ampère pro qm.

Kohlensorte	Poren-volumen in %	Aschen-gehalt	% Anteile anodischer Arbeit zur Zerstörung der Kohle	Gewichtsverlust nach Durchsendung von 370 Amperestunden bei 60°	
				durch Oxydation	durch Abfall
1. Acheson-Graphit . .	22,9	0,8	7,5	—	
2. Graphit von Le Carbone-Paris . . .	23,2	3,0	16	—	
3. Retortenkohle, sehr dicht, von blättrigem Gefüge	11,2	0,4	12	7,3	3,7
4. Retortenkohle, dicht, feinkörnig	12,6	2,3	24	10,4	3,4
5. Künstliche Kohle von Haas-Oettel, weich und dicht	22,2	1,8	20	—	—
6. Kronen-Kohle von Conradty, sehr feinkörnig, hart . . .	21,1	2,3	27	13,0	10,6
sehr hart	—	6,1	31	—	—
7. Kohle von Dr. Lessing, sehr hart	22,5	1,1	37	16,0	5,0
weich und leicht zu bearbeiten	27,8	4,2	41	16,1	32,5

Die Haltbarkeit der Platinelektroden ist von Haber und Grinberg[1], ferner von Denso[2], untersucht worden. Platinelektroden mit ca. 10% Iridiumgehalt haben sich als sehr widerstandsfähig erwiesen.

1) Z. f. anorgan. Chem. XVI, 16, 221, 344, 346 (1898)

2) Z. f. Elektrochem. VIII, 149 (1902).

Elektrolytische Sauerstoffentwicklung an Platin- und Eisenoxydelektroden wirkt auf das Elektrodenmaterial nicht ein, sie ist nur ein Zeichen für anodischen Stromverlust. Kohlenanoden werden vom elektrolytischen Sauerstoff unter Kohlensäurebildung (sie erfolgt nur in der Wärme nahezu quantitativ) verzehrt.

1 Volumen CO_2 entsteht aus 1 Volumen O_2: Letzteres verbraucht bei seiner Abscheidung dieselbe Strommenge, wie die Entwicklung von 2 Volumen Cl_2. Die zur Sauerstoff- und Kohlensäurebildung unnütz aufgewandte prozentische Stromarbeit, also der prozentische anodische Stromverlust V beträgt demnach, wenn sich das (luftfreie) Anodengas aus $x\,\%\,Cl_2$, $y\,\%\,CO_2$ und $z\,\%\,O_2$ zusammensetzt (CO kommt nur in Spuren vor und kann vernachlässigt werden):

$$V = \frac{100 \cdot 2\,(y+z)}{x + 2\,(y+z)},$$

die prozentische anodische Stromausbeute Q beträgt demnach:

$$Q = 100 - V = 100\left[1 - \frac{2\,(y+z)}{x + 2\,(y+z)}\right].$$

Die Analyse des Anodengases gibt also Zahlen an die Hand, welche zur annähernden Berechnung der anodischen Stromausbeute (unter Vernachlässigung der in Lösung fortgeführten Mengen Chlor und CO_2) dienen können. Die Berechnung wird aber ganz ungenau, wenn die Anodenlösung stark alkalisch reagiert.

Immerhin gibt die Analyse des Anodengases, trotz ihrer Ungenauigkeit, ein Mittel an die Hand, sich rasch über die ungefähre Höhe der Stromausbeute zu orientieren, um den Gang des Betriebes zu kontrollieren.

Auf Grund von Untersuchungen, die in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, bestimmt man den CO_2-Gehalt im Chlor am besten derart, daß man eine Bürette von 50 ccm Inhalt, die oben und unten mit Dreiweghähnen versehen ist, bei Atmosphärendruck mit dem zu prüfenden Gase füllt und in diesem Gase erst das Chlor durch 1,5 ccm nahezu gesättigter Jodkaliumlösung absorbiert. Durch Öffnen des unteren Hahnes läßt man nach erfolgter Absorption Quecksilber in die Bürette eintreten und bestimmt die Prozente Chlor. Im Gasreste absorbiert man dann CO_2 durch konzentrierte Ätznatronlösung und bestimmt im noch verbleibenden Gase O_2 durch Verbrennung mit Wasserstoff oder durch Absorption über Pyrogallussäurelösung. (Aus der Menge etwa verbleibenden Stickstoffes erfährt man die Menge beigemengter Luft.)[1]

1) Für genaue Bestimmungen kann man noch eine Korrektur wegen der Löslichkeit von CO_2 in der KJ-Lösung anbringen.

Der CO_2-Gehalt des Anodengases steigt cet. par. mit zunehmender Temperatur und mit sinkender anodischer Stromdichte.

Technische Zersetzungsspannung und Spannungsverbrauch.

Verwendet man Kohle als Anoden-, Eisen als Kathodenmaterial, so berechnet sich die Zersetzungsspannung des Chlorids in gesättigter Kochsalzlösung aus den Einzelpotentialen (Chlorgaselektrode in Chloridlösung, Wasserstoffelektrode in alkalischer Lösung) unter der Annahme, daß die Kathode von 1-normaler Alkalilösung bespült wird: 1,28 + 0,82 = 2,10 Volt. Rechnet man noch rund 0,2 Volt für die Überspannung an der Kathode hinzu, so ergibt sich 2,3 Volt als Zersetzungsspannung.

Nach der (unexakten) Thomsonschen Regel berechnet sich aus den Wärmetönungen:

$$\begin{array}{llr} NaCl & = Na + Cl & -96{,}4 \text{ Cal.} \\ Na + aqu & = NaOH, aqu + H & +43{,}4 \text{ „} \\ \hline NaCl & \rightarrow NaOH, aqu + Cl + H & -53{,}0 \text{ Cal.} \end{array}$$

die Zersetzungsspannung für Kochsalz

$$e = \frac{53}{23{,}11} = 2{,}293 \text{ Volt}$$

resp. aus den Wärmetönungen:

		bei 3° C	bei 54° C
KCl	= K + Cl	— 105,6 Cal.	— 104,3 Cal.
K + aqu	= KOH, aqu + H	+ 48,1 „	+ 48,1 „
KCl	→ KOH, aqu + Cl + H	— 57,5 Cal.	— 56,2 Cal.
entspr.		2,488 Volt	2,432 Volt

der Zersetzungsspannung für KCl.

An Kohlenelektroden entwickelt sich Chlor ohne Überspannung; an Platinelektroden steigt die Stromintensität bei Überschreitung der Zersetzungsspannung im ersten Momente schnell, dann langsamer und bei höheren Potentialen abermals etwas schneller, der Widerstand der Elektrode spielt bei Verwendung zu dünner Drahtnetzanoden eine gewisse Rolle. Die Überspannung sowohl, wie der Widerstand in der Elektrode sind aber bei Eisenoxydelektroden am größten. Die nebenstehende Fig. 1 läßt dies deutlich erkennen.

Die Zersetzungsspannung sinkt ein wenig bei steigender Temperatur, ihre Erniedrigung ist zum guten Teile auch durch die be

steigender Temperatur abnehmende Überspannung am Eisen (resp. auch an Anoden aus Platin oder Eisenoxyd) bedingt.

Wegen zunehmender Leitfähigkeit der Lösung fällt die Spannung bei gleichbleibender Stromdichte aber rapid mit steigender Temperatur.

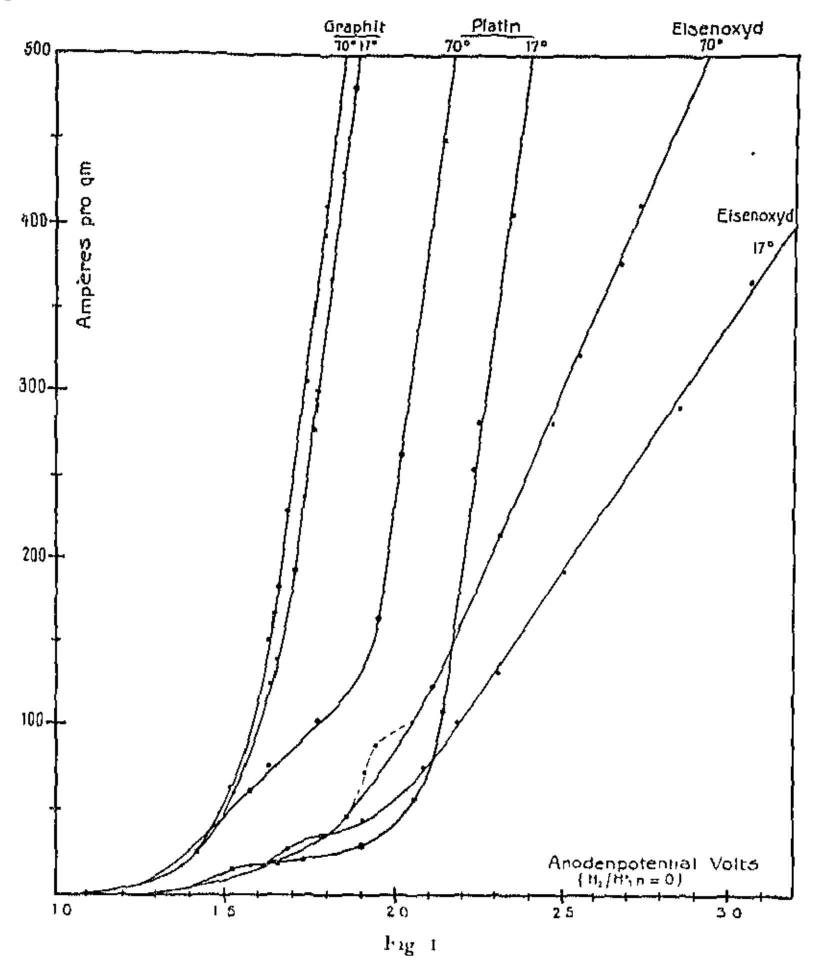


Fig. 1

Diese Änderung läßt sich auch bei Verwendung poröser Diaphragmen ziemlich genau nach der einfachen Formel

$$(E_t - e_t) \cdot (E_{t1} - e_{t1}) = K_{t1} : K_t$$

berechnen. Hierin bedeuten E_t und E_{t1} die Badspannungen bei den Temperaturen t und t_1; e_t und e_{t1} die Zersetzungsspannungen, K_t, K_{t1} die Leitfähigkeit bei t und t_1 Grad

Im Temperaturintervall von 0 bis 40 Grad kann das Leitvermögen nach Kohlrausch durch die Gleichung:

$$K_t = K_0(1 + ct + c_1 t^2)$$

dargestellt werden, die Konstanten sind:

Tabelle 5.

NaCl Konz.	K	c	c'
20	0,1255	0,0293	0,000101
24	0,1320	0,0314	0,000104
KCl			
20	0,1898	0,0222	0,000033

Im Temperaturintervall von 60—80 Grad sind die Konstanten nach meinen Messungen:

NaCl Konz. in %	K	c	c_1
20	0,1255	0,0298	0,000100
KCl Konz. in %			
30	0,2770	0,0203	0,000019

Es berechnen sich sonach für 20proz. Kochsalzlösung die Leitfähigkeiten:

Tabelle 6.

Temperatur	Leitfähigkeit (in reziproken Ohms)
0°	0,1255
12°	0,1714
15°	0,1835
30°	0,2472
45°	0,3166
70°	0,3576
85°	0,4256

und für 30proz. KCl-Lösung

33°	0,500
71°	0,7471

Der Spannungsverbrauch einer Zelle ist eine Funktion d Länge und des Querschnittes der Strombahn. Bei konstante Querschnitt beträgt die Spannungsdifferenz pro 10 mm Strombah

Tabelle 7.

	Stromdichte Ampere pro qm	Temperatur	Spannungsdifferenz Volt
1. NaCl	500	85°	0,088
	400	"	0,071
	500	70°	0,106
	400	"	0,084
2. KCl	500	71°	0,067
	400	"	0,054
	500	85°	0,062
	400	"	0,0496

In guten Diaphragmen wird der Querschnitt der Strombahnen ca. 10 bis höchstens 20 mal verengt. Der Spannungsabfall im Diaphragma ist der Größe dieser Verengerung proportional (wenn die Porosität eine gleichmäßige ist).

I. Deutsche Reichspatente
(nach Nummern geordnet).

1. D. R. P. Nr. 10039. **Th. Wastchuk** und **N. Glouchoff** in Moskau. Verfahren zur Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Dezember 1879 ab.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Darstellung von Ätznatron und anderen Alkalien, sowie der korrespondierenden Salze auf elektrolytischem Wege, insbesondere bei diesem Verfahren die Vorrichtung zum Ausscheiden der die Polarisation der Elektroden begünstigenden Gase und zur Ausnutzung der letzteren in Gasbatterien, wesentlich wie beschrieben.

Beschreibung: Eine mit Kochsalzlösung beschickte Zelle wird durch ein vertikales Diaphragma in zwei Räume geteilt. In dem einen wird die Anode (aus Platin oder Kohle), in dem andern die Kathode (Eisen) angeordnet. Bei Stromdurchgang wird sauerstoffhaltiges Chlor (neben etwas Salzsäure) an der Anode, Ätzalkali neben Wasserstoff an der Kathode gebildet. Das Kathodenprodukt wird durch frische Speiselösung, die von unten zufließt, verdrängt, dabei gleichen sich Verarmungen an Salz (und Polarisation) aus. Das Kathodenprodukt wird getrennt aufgefangen, die anodisch gebildete Salzsäure soll mit Wasser absorbiert werden (!). Die anodisch und kathodisch gebildeten Gase (sauerstoffhaltiges Chlor bezw. Wasserstoff) werden getrennt aufgefangen und sollen zur Zusammensetzung einer Gasbatterie (Chlorknallgas bezw. Knallgaskette) dienen, welche Strom für eine Elektrolyse zweiter Ordnung liefert.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Gedanke, Anoden- und Kathodengas zur Speisung einer Gaskette zu verwenden, ist prinzipiell richtig, technisch aber undurchführbar, der innere Widerstand und der Herstellungspreis von Gasketten ist zu hoch, Gaselektroden sind wegen ihrer Eigenschaft, sich sofort zu polarisieren, für eine nutzbare Stromerzeugung ungeeignet. Bei der Stromerzeugung würde (billige) Salzsäure aus (teurerem) Chlor gebildet werden usw., eine solche Stromerzeugung wäre deshalb unrentabel.

2. D. R. P. Nr. 16126. Ausgegeben den 12. November 1881. **Leonhard Wollheim** in Wien. Verfahren zur Gewinnung von reinen Ätzalkalien mittels Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. April 1881 ab.

Patentanspruch: Das beschriebene Verfahren, mittels Elektrolyse ein reines Ätzalkali aus einer entsprechenden Salzlösung oder einem Gemenge solcher Salzlösungen unmittelbar zu gewinnen unter Benutzung einer Ätzalkalilösung am negativen Pol, welche mit der zu erzeugenden identisch ist.

Beschreibung: Die Zellenkonstruktion weist nichts Bemerkenswertes auf, Anoden- und Kathodenraum besitzen je einen Zu- und Abfluß und werden durch ein Diaphragma getrennt, der Kathodenraum wird von Haus aus mit Ätzalkali beschickt. Elektrolysiert man Carnallit, so soll „bei nicht zu starkem Strom" nur Kali in den Kathodenraum überführt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das eigentliche Problem, die Trennung der Produkte durchzuführen und ein geeignetes Diaphragma herzustellen, wird nicht angeschnitten. Daß, bei abgestufter Spannung, nur die elektropositivsten Bestandteile zur Kathode überfuhrt werden, ist unrichtig. Alle Kationen wandern gegen die Kathode, bei abgestuftem Kathodenpotential gelangen daselbst erst die edleren (elektronegativeren), dann, bei steigender Spannung, die unedleren (elektropositiveren) Ionen zur Entladung und Abscheidung. Die Mg-Ionen können freilich vom Kathodenraum ferngehalten werden, weil sie sich als unlösliches Hydrat im Diaphragma oder in dessen Nähe abscheiden.

3. D. R. P. Nr. 30222. Ausgegeben den 10. Jan. 1885. **Dr. C. Hoepfner** in Berlin. Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. April 1884 ab.

Patentansprüche: 1. Bei der elektrolytischen Behandlung von Chloriden der Leicht- und Schwermetalle bezw. anderen Halogensalzen derselben die Anwendung depolarisierender Substanzen in fester oder flüssiger Form an der Kathode, um die Bildung freien Wasserstoffes zu verhindern.

2. Bei der elektrolytischen Behandlung von Halogensalzen die Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode in Verbindung mit einer Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.

I. Deutsche Reichspatente

(nach Nummern geordnet).

1. D. R. P. Nr. 10039. **Th. Wastchuk** und **N. Glouchoff** in Moskau. Verfahren zur Darstellung der kaustischen Alkalien auf elektrolytischem Wege. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Dezember 1879 ab.

Patentanspruch: Ein Verfahren zur Darstellung von Ätznatron und anderen Alkalien, sowie der korrespondierenden Salze auf elektrolytischem Wege, insbesondere bei diesem Verfahren die Vorrichtung zum Ausscheiden der die Polarisation der Elektroden begünstigenden Gase und zur Ausnutzung der letzteren in Gasbatterien, wesentlich wie beschrieben.

Beschreibung: Eine mit Kochsalzlösung beschickte Zelle wird durch ein vertikales Diaphragma in zwei Räume geteilt. In dem einen wird die Anode (aus Platin oder Kohle), in dem andern die Kathode (Eisen) angeordnet. Bei Stromdurchgang wird sauerstoffhaltiges Chlor (neben etwas Salzsäure) an der Anode, Ätzalkali neben Wasserstoff an der Kathode gebildet. Das Kathodenprodukt wird durch frische Speiselösung, die von unten zufließt, verdrängt, dabei gleichen sich Verarmungen an Salz (und Polarisation) aus. Das Kathodenprodukt wird getrennt aufgefangen, die anodisch gebildete Salzsäure soll mit Wasser absorbiert werden (!). Die anodisch und kathodisch gebildeten Gase (sauerstoffhaltiges Chlor bezw. Wasserstoff) werden getrennt aufgefangen und sollen zur Zusammensetzung einer Gasbatterie (Chlorknallgas bezw. Knallgaskette) dienen, welche Strom für eine Elektrolyse zweiter Ordnung liefert.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Gedanke, Anoden- und Kathodengas zur Speisung einer Gaskette zu verwenden, ist prinzipiell richtig, technisch aber undurchführbar, der innere Widerstand und der Herstellungspreis von Gasketten ist zu hoch, Gaselektroden sind wegen ihrer Eigenschaft, sich sofort zu polarisieren, für eine nutzbare Stromerzeugung ungeeignet. Bei der Stromerzeugung würde (billige) Salzsäure aus (teuerem) Chlor gebildet werden usw., eine solche Stromerzeugung wäre deshalb unrentabel.

2. D. R. P. Nr. 16126. Ausgegeben den 12. November 1881. **Leonhard Wollheim** in Wien. Verfahren zur Gewinnung von reinen Ätzalkalien mittels Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. April 1881 ab.

Patentanspruch: Das beschriebene Verfahren, mittels Elektrolyse ein reines Ätzalkali aus einer entsprechenden Salzlösung oder einem Gemenge solcher Salzlösungen unmittelbar zu gewinnen unter Benutzung einer Ätzalkalilösung am negativen Pol, welche mit der zu erzeugenden identisch ist.

Beschreibung: Die Zellenkonstruktion weist nichts Bemerkenswertes auf, Anoden- und Kathodenraum besitzen je einen Zu- und Abfluß und werden durch ein Diaphragma getrennt, der Kathodenraum wird von Haus aus mit Ätzalkali beschickt. Elektrolysiert man Carnallit, so soll „bei nicht zu starkem Strom" nur Kali in den Kathodenraum überführt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das eigentliche Problem, die Trennung der Produkte durchzuführen und ein geeignetes Diaphragma herzustellen, wird nicht angeschnitten. Daß, bei abgestufter Spannung, nur die elektropositivsten Bestandteile zur Kathode überführt werden, ist unrichtig. Alle Kationen wandern gegen die Kathode, bei abgestuftem Kathodenpotential gelangen daselbst erst die edleren (elektronegativeren), dann, bei steigender Spannung, die unedleren (elektropositiveren) Ionen zur Entladung und Abscheidung. Die Mg-Ionen können freilich vom Kathodenraum ferngehalten werden, weil sie sich als unlösliches Hydrat im Diaphragma oder in dessen Nähe abscheiden.

3. D. R. P. Nr. 30222. Ausgegeben den 16. Jan. 1885. **Dr. C. Hoepfner** in Berlin. Neuerungen in der Elektrolyse von Halogensalzen der Leicht- und Schwermetalle. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. April 1884 ab.

Patentansprüche: 1. Bei der elektrolytischen Behandlung von Chloriden der Leicht- und Schwermetalle bezw. anderen Halogensalzen derselben die Anwendung depolarisierender Substanzen in fester oder flüssiger Form an der Kathode, um die Bildung freien Wasserstoffes zu verhindern.

2. Bei der elektrolytischen Behandlung von Halogensalzen die Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode in Verbindung mit einer Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.

3. Das Verfahren der direkten Gewinnung der Halogene und von Verbindungen derselben, besonders Chlor, chlorhaltiger Flüssigkeiten, Perchloriden, wie Eisenchlorid, Chlorsauerstoffsalzen und organischen Chloriden durch Elektrolyse von Kochsalz und anderen Halogensalzen unter Anwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode und eventuell Zirkulation des Elektrolytes der Anode.

4. Anwendung der elektrolytischen Halogendarstellung zur Extraktion von edlen Metallen und Halbmetallen unter Benutzung einer die Polarisation verringernden Zirkulation des Elektrolytes an der Anode.

5. Das Verfahren der direkten Gewinnung von Oxydhydraten und Sulfhydraten und deren Salzen durch Elektrolyse von Kochsalz und anderen Halogensalzen unter Verwendung depolarisierender Substanzen an der Kathode.

Beschreibung: Die Elektroden werden vorzugsweise in verschiedener Höhe angeordnet, bei der Chloridelektrolyse die Anode oberhalb der Kathode in einem umgekehrten Trichter oder einer Glocke, die unten durch eine oder durch zwei Membranen abgeschlossen wird. Die Lösungen zirkulieren getrennt, der Zwischenraum zwischen den zwei Membranen wird häufig mit frischer Lösung beschickt.

Die kathodische Polarisation soll durch feste oder flüssige Depolarisatoren (Bleisuperoxyd, Mennige, Oxyde des Eisens oder Mangans usw.) beseitigt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Bei völliger Depolarisation würde an der Kathode kein Gas entwickelt werden, es wäre deshalb überflüssig, die Anodenglocke durch ein Diaphragma abzuschließen. Anolyt und Katholyt würden sich ruhig übereinanderschichten (der Zufluß hätte allerdings dann richtigerweise von oben zu erfolgen). Ein solches Verfahren hätte aber nur dann auf Erfolg zu rechnen, wenn der Depolarisator leicht kontinuierlich zugeführt, der verbrauchte (reduzierte) Depolarisator leicht abgeführt und regeneriert (oxydiert) werden könnte (was hier offenbar nicht der Fall war) und sich ohne weiteres vom Kathodenprodukt trennen ließe.

Ein solches Verfahren würde große Vorteile aufweisen, man würde die Kathodenspannung durch den Depolarisator herabsetzen und könnte die Elektroden übereinander anordnen, ohne sie durch ein Diaphragma zu trennen. Leider hat es sich bisher als undurchführbar erwiesen.

4. D. R. P. Nr. 39554. Ausgegeben den 6. Mai 1887. **Dr. M. Sprenger** in Berlin. Neuerungen in der elektrolytischen Zersetzung von Verbindungen des Chlors, Broms oder Jods mit Leicht- oder Schwermetallen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. Juli 1886 ab.

Patentanspruch: Die elektrolytische Zersetzung von gelösten oder feuerflüssigen Verbindungen des Chlors, Broms, Jods mit Metallen in geschlossenen Gefäßen unter Anwendung von Vakuum oder niederem Druck zu dem Zwecke, um die freiwerdenden Halogene bei ihrer Entstehung als Gas oder Dampf zu entfernen.

Beschreibung: Das Patent faßt bloß die Methode ins Auge, bei der Elektrolyse unter Vakuum zu arbeiten, ohne daß speziellere Angaben, etwa über die Apparatekonstruktion, gemacht werden. Der Anmelder ist der Ansicht, daß die Entfernung der anodisch freiwerdenden Halogene besondere Schwierigkeiten bietet, da dieselben beständig das Bestreben haben, sich mit den Metallen (resp. Metallhydroxyden) wieder zu verbinden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion. Es wird nicht nur die Chloridelektrolyse in wässeriger Lösung, sondern überhaupt die Elektrolyse von Chlormetallverbindungen (auch im Schmelzflusse) erwähnt. Die Diskussion muß sich hier natürlich auf den Spezialfall der Anwendung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen beschränken. Bei dieser bildet aber nicht die Entfernung des Chlors (das nur wenig löslich ist), sondern die Entfernung des Alkalis Schwierigkeiten, so daß die empfohlene Maßregel überflüssig ist. Ein ganz geringer Minderdruck (ca. 1—2 mm) wird allerdings meist aufrecht erhalten, aber nur, um das im Gasraume sich ansammelnde Chlor schneller abzuziehen und um die Atmosphäre im Bäderraum rein zu halten.

5. D. R. P. Nr. 46318. Ausgegeben den 28. März 1889. **Julius Marx** in Ulm a. Donau. Verfahren der Elektrolyse von Natron- oder Kalisalzen in Vereinigung mit einem chemischen Fällungsverfahren. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. Juli 1887 ab.

Patentansprüche: 1. Bei der Elektrolyse von Natron- und Kalisalzen die kombinierte Anwendung der Elektrolyse mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Zwecke, die leichter löslichen elektrolytischen Produkte, bevor sie den elektrischen Strom schädlich beeinflussen oder von demselben beeinflußt werden, auf chemischem Wege auszuscheiden, insbesondere die elektrolytisch gebil-

lurch Kohlensäure als schwerer lösliche Karbonate bezw. nit oder ohne Zuhilfenahme von Magnesia abzuscheiden. berführung von nach Anspruch 1 gebildetem Bikarbonat in Monokarbonat durch Behandlung mit Ätzalkali und sofortige Wiedertrennung beider vor Lösung des entstandenen Karbonats.

3. Bei dem durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahren zum Zweck der Verminderung der zur Elektrolyse nötigen Spannung der Ersatz der bisher gebräuchlichen, zwischen die Elektroden gesetzten festen osmotischen Membrane durch flüssige Diaphragmen, welche durch je zwei gelochte Platten, Gitter oder Geflechte getrennt werden.

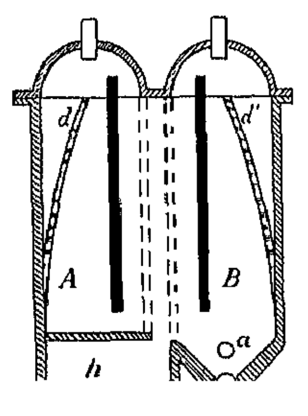


Fig. 2.

Beschreibung: In den Kathodenraum B (Fig. 2) wird Kohlensäure eingeleitet, um die Rückzersetzung des Kathodenproduktes zu verhindern und, ev. unter Zuhilfenahme von Kalk oder Magnesia, Bikarbonat auszuscheiden, das durch die Schnecke *S* entfernt wird.

Der Anodenraum *A* wird vom Kathodenraum nicht durch eine feste Membran, sondern, um den Spannungsverbrauch zu verringern, durch ein Flüssigkeitsdiaphragma getrennt, welches aus der Salzlösung besteht, die zwischen gelochten vertikalen Platten eingeschlossen wird.

Die Magnesia wird in dem Behalter *h* aufgerührt und suspendiert erhalten, hinter den gelochten Wänden *d*, *d'* kann Salz aufgespeichert werden.

Es wird auch ein zweiter Apparat beschrieben, der es gestattet, die Fällung des Bikarbonates außerhalb der Zelle vorzunehmen.

Die Lösung durchfließt der Reihe nach die Anoden- dann die Kathodenkammern in entgegengesetzter Richtung, sie gelangt weiter in das Fällungsgefäß, wird nach erfolgter Fällung mit Chlorid nachgesättigt, wieder in die Zellen geführt usw.

Die Lauge, welche die Zellen verläßt, enthält etwas Chlorat, das als Kaliumchlorat ausgefällt wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es ist höchst unzweckmäßig, das teurere Ätznatron auf umständlichem Wege in billigeres Bikarbonat überzuführen. Die Fällung im Bade ist undurchführbar, weil Anolyt und Katholyt bei so heftiger Bewegung unfehlbar vermischt werden müssen. Es

ist unvorteilhaft, die Lösung durch mehrere Anodenräume hintereinander fließen zu lassen, weil die Vermengung mit dem Katholyten dabei weiter um sich greift, als wenn man die Lösungen entsprechend langsamer einzeln durch die Zellen führt, ferner, weil Nebenschlüsse auftreten können usw.

6. D. R. P. Nr. 47592. Ausgegeben den 26. Juni 1889. **Wilhelm Spilker** und **Carl Löwe** in Berlin. Neuerung in der Elektrolyse von Halogenalkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 18. August 1887 ab.

Patentansprüche: Bei der Elektrolyse von wässerigen Lösungen der Chloride, Jodide, Bromide:

1. Die Anwendung der schlecht die Elektrizität leitenden Oxydhydrate des Kalziums, Magnesiums, Bariums, Strontiums oder der Karbonate oder der Bikarbonate der genannten Metalle in dem durch ein Diaphragma von der Kathode getrennten und mit relativ gut leitender Haloidsalzlösung gefüllten Anodenraum behufs Depolarisation des Chlors, Broms, Jods und Herstellung von Lösungen von Hypochloriten, unterchloriger Säure, Chloraten, Bromaten, Jodaten.

2. Die Anwendung von basischen Haloidsalzlösungen der unter 1 genannten Metalle, speziell des Kalziumchlorids, zu dem gleichen Zwecke wie bei Anspruch 1.

3. Die gleichzeitige Herstellung von kaustischer Soda bezw kaustischer Potasche einerseits und von Hypochloriten, unterchloriger Saure, Chloraten andererseits in demselben elektrolytischem Bade dadurch, daß der Kathodenraum mit einer verdunnten Chlornatrium- bezw. Chlorkaliumlösung, der Anodenraum außer mit einer mehr oder weniger konzentrierten Lösung von Chlornatrium bezw Chlorkalium mit den unter 1 und 2 genannten schlecht leitenden Oxydhydraten oder Karbonaten oder Bikarbonaten oder basischen Haloidsalzlosungen gefüllt wird

4. Die Leitung des unter Anspruch 3 beschriebenen Verfahrens in der Weise, daß die zu zersetzenden Alkalichloridlösungen, welche die unter 1 und 2 genannten basischen Haloidsalze oder Bikarbonate aufgelöst oder die unter 1 genannten Oxydhydrate oder Karbonate suspendiert enthalten, kontinuierlich durch die Anodenräume passieren, von dort aus eventuell in Behälter gelangen, in welchen sie wieder die genannten teilweise oder ganz verzehrten Oxydhydrate, Karbonate, Bikarbonate, basischen Haloidsalze aufnehmen und von neuem durch den Anodenraum passieren, während zu-

gleich die in den Kathodenräumen gebildete Alkalilösung kontinuierlich aus diesen Räumen abfließt, ohne daß denselben frisches Chloridsalz zugeführt wird.

Beschreibung: Die Neuerung besteht darin, daß Oxydhydrate, Oxydchloride, Karbonate oder Bikarbonate der Erdalkalien u. dgl. in den Anodenraum eingeführt werden, um daselbst als Depolarisatoren zu wirken. Bedingung dafür, daß der angestrebte Zweck erreicht wird, ist, daß man nur solche basische Körper anwendet, welche den Strom viel schlechter leiten als das zu zersetzende Chlorid, weil sonst viel Sauerstoff anodisch entwickelt wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Im alkalischen Anolyten bildet sich an Platinanoden viel Sauerstoff, Kohlenanoden werden sehr stark aufgezehrt.

7. D. R. P. Nr. 48757. Ausgegeben den 5. Oktober 1889. **Julius Marx** in Ulm a. D. Verfahren der Osmose von gemischten Kali- oder Natronsalzen, Zuckersaft oder Melasse in Verbindung mit einem chemischen Fällungsverfahren, zum Teil kombiniert mit Elektrolyse bezw. mit dem unter Patent Nr. 46318 geschützten Verfahren der Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Oktober 1887 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren der Abscheidung eines oder mehrerer Stoffe aus gemischten Lösungen durch Osmose, nämlich a) von Chlormagnesium aus natürlichen Kalisalzen, z. B. Karnallit, oder b) von Zuckersaft aus Rübenschnitzeln oder Melasse, darin bestehend, daß man die genannten Stoffe der Osmose unterwirft und den überdiffundierenden Stoff bei a) Chlormagnesium, bei b) Zucker nach Maßgabe ihres Überdiffundierens, bei a) durch Kalk, bei b) durch Baryt ausfällt und so verhindert, daß infolge der Anreicherung der Flüssigkeit, in welche sie überdiffundieren, die Osmose aufhört.

2. Verfahren der Abscheidung eines oder mehrerer Stoffe aus gemischten Lösungen durch Osmose, nämlich dadurch, daß bei der Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloriden, z. B. Natriumchlorid, osmotische Membranen zur Herstellung einer Abteilung zwischen beiden Elektroden benutzt werden, in welcher das einerseits eindiffundierende Chlor sich mit dem andererseits eindiffundierenden Ätznatron vereinigt und so Hypochlorit bildet, welches für Bleichzwecke oder zur Umwandlung in Chlorat verwendet werden kann.

3. Anwendung des unter 1 geschützten Verfahrens in der Weise, daß bei dem in Anspruch 1 des Patentes Nr. 46318 desselben Erfinders geschützten Verfahren der Elektrolyse von Kali- oder Natronsalzen unter Fällung des Kalis oder Natrons durch Kohlensäure osmotische Membranen zur Herstellung von Abteilungen benutzt werden, in welche die gebildeten Basen durch Osmose eintreten, worauf die Fällung erfolgt und das neben dem Chlor sich bildende Chlorat als Kalisalz gefällt wird.

Beschreibung: An Stelle des im D. R. P. 46318 auf Seite 17 beschriebenen Flüssigkeitsdiaphragmas soll eine Abteilung mit osmotischen Membranen gebildet werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Zelle wird komplizierter, kaum besser.

8. D. R. P. Nr. 49627. Ausgegeben den 20. Nov. 1889. **Dr. O. Knöfler, W. Spilker** und **C. Löwe** in Berlin. Neuerung an Vorrichtungen zur kontinuierlichen elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. September 1888 ab.

Patentanspruch: An Vorrichtungen zur kontinuierlichen elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen die Verbindung der Zersetzungsräume (Anode mit Anode, Kathode mit Kathode) durch konzentrisch zueinander angeordnete Überlaufrohre, durch welche die gleichzeitige Abführung von Flüssigkeit und Gas bewirkt wird.

Beschreibung. Die beistehende Fig. 3 laßt die Art der Anordnung ohne weiteres erkennen.

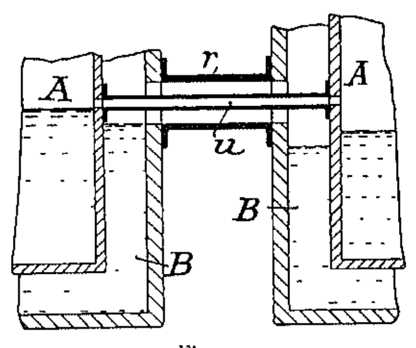


Fig 3

Ausübung unbekannt.

Diskussion Über die Leitung der Lösungen durch mehrere Elektrodenräume siehe Seite 19. Im übrigen ist der Zweck der getroffenen Anordnung schwer zu erraten.

9. D. R. P. Nr. 53305. Ausgegeben den 8. August 1890. **Georg Nahnsen** in Hannover. Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizitat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Oktober 1889 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Brom mittels Elektrizität, darauf beruhend, daß man die Lösungen von Chloriden bezw. Bromiden oder deren Wasserstoffsäuren auf mindestens + 7° abgekühlt der Elektrolyse unterwirft und einer Erhöhung der Temperatur während der Elektrolyse vorbeugt.

Beschreibung: Der Elektrolyt wird mindestens auf 7°, besser auf 0° und darunter abgekühlt, um die Einwirkung der freien Halogene auf das Wasser zu verhindern.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Anmelder scheint von der irrigen Anschauung auszugehen, daß die Schwierigkeiten bei der Elektrolyse durch gelöstes Halogen verursacht wird. Er sucht diese (wohl auch das Kathodenprodukt) durch Kühlung abzuscheiden, übersieht aber, daß die dadurch herbeigeführte Spannungssteigerung einen ökonomischen Betrieb ausschließt und die Apparatur zu sehr verteuert und kompliziert.

10. D. R. P. Nr. 55172. Ausgegeben den 24. Januar 1891. **Wilhelm Spilker** und **Carl Löwe** in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Soda, Potasche und Chlor auf elektrolytischem Wege. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. Mai 1888 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Soda- bezw. Potaschelösungen einerseits, gasförmigem Chlor andererseits auf elektrolytischem Wege aus den entsprechenden Halogenalkalien, darin bestehend, daß die Kathodenräume der Bäder mit den Karbonatlösungen, die Anodenräume mit den entsprechenden Chloridlösungen beschickt werden und daß das durch die Elektrolyse gebildete Alkali durch Kohlensäure neutralisiert wird.

Beschreibung: Mehrere elektrolytische Bäder werden treppenartig aufgestellt. Die Kathodenräume kommunizieren mit Kathodenräumen, die Anodenräume mit den Anodenräumen, so daß alle Kathodenräume und alle Anodenräume der Reihe nach und getrennt voneinander hintereinander durchflossen werden. Man beschickt die Anodenräume mit Chloridlösung, die Kathodenräume mit Karbonatlösung, speist den obersten Anodenraum mit frischer Salzlösung und führt Kohlensäure in den Kathodenraum. Im untersten Bade soll aus dem Kathodenraum kontinuierlich fertige Karbonatlösung abfließen, aus der Soda durch Kristallisation gewonnen werden kann. An der Anode bildet sich Chlor.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: (vgl. auch Diskussion zum D. R. P. 46318, Seite 17).

Die Ausbeute kann bei solcher Anordnung nur ganz miserabel sein, wenn man halbwegs konzentriertere Kathodenlaugen gewinnen will, oder gar solche, aus denen Soda ohne weitgehendes Eindampfen auskristallisiert.

Der bereits im D. R. P. 46318 ausgesprochene Gedanke, das OH'-Ion durch das trägere Karbonation zu ersetzen, um bessere Ausbeuten zu erhalten, ist richtig, es muß aber auch eine geeignete Apparatur benützt werden, die Ausbeuteverluste sind dann geringer, man erhält aber auf kostspieligerem Wege ein minderwertiges Kathodenprodukt.

11. D. R. P. Nr. 57670. Ausgegeben den 14. Juli 1891. **Julius Marx** in Sachsenhausen bei Frankfurt a. M. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Lösungen der Halogenalkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. September 1890 ab.

Patentansprüche: 1. Das Verfahren zur rationellen elektrolytischen Zersetzung von Lösungen der Halogenalkalien, darin bestehend, daß man

a) die zu elektrolysierende Flüssigkeit zwischen Elektroden, welche horizontal und versetzt übereinander angeordnet sind, leitet, die freiwerdenden Gase in oberhalb der Elektroden angeordneten Kammern sammelt und von dort mechanisch abführt,

b) die elektrolysierte Flüssigkeit, welche aus dem elektrolytischen Behälter abläuft und sowohl die Anoden-, als auch die Kathodenlösung enthält, schichtweise der Wirkung darüber hinstreichender Kohlensäure aussetzt, so das freie Alkali karbonisiert und aus dem in der Lösung enthaltenen Hypochlorit unterchlorige Säure freimacht, mit welcher sich das in dem folgenden elektrolytischen Apparate neu bildende Alkalihydrat verbindet und dadurch die Absorption von Chlor noch mehr verringert.

2. Ein dem Verfahren unter a dienender elektrolytischer Apparat, bestehend aus den horizontal angeordneten Kathoden *a* vorteilhaft mit isolierenden Zwischenwänden *b* und aus den versetzt über diesen angeordneten Anoden *c* mit Kammern *f* und Abzugsröhren *g*, sowie den zwischen diesen angeordneten Zwischenwänden *h*, welche über den Kathoden *a* Kammern bilden, in welchen sich der entstehende Wasserstoff sammelt, um durch die Rohre *i* nach außen geleitet zu werden.

3. Ein dem Verfahren unter 1 b dienender Apparat, bestehend aus der oben und unten von Trögen begrenzten, in Abständen durch Querrippen unterbrochenen schiefen Ebene und dem über dieser angebrachten Deckel oder Helm mit Rohransätzen, durch welche die in dem Apparate zur Wirkung gelangende Kohlensäure ein- und ausströmt.

Beschreibung: Um in dem Bade keine Räume zu bilden, welche für die Elektrolyse zwecklos sind, aber eine unnötige Menge Flüssigkeit verbrauchen, werden die Räume zwischen den gleichnamigen Elektroden, nämlich den unten angeordneten Kathoden *a* (Fig. 4), den etwas höher und seitlich versetzt angeordneten Anoden *c*, mit isolierenden, chemisch unwirksamen Stoffen *h* bezw. *b*, soweit ausgefüllt, daß die Flüssigkeit nur in der notwendigen Schichtdicke die Elektroden bespülen kann. Der Wasserstoff zieht bei *i*, das Chlor bei *g* ab. Die Kathoden haben die Form gerippter Stäbe, die Anoden diejenige geschlitzter Kammern

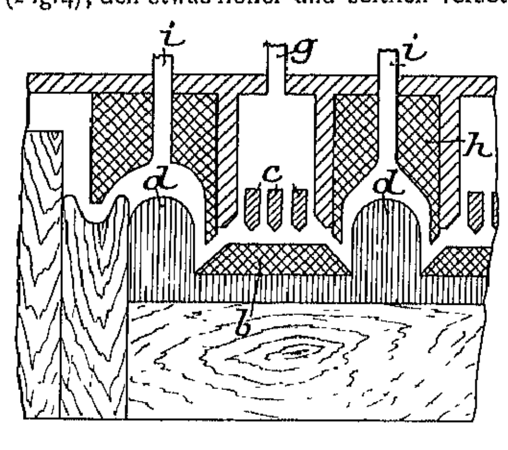


Fig. 4.

Die Lösung fließt im Zickzack durch den Apparat, rieselt dann über eine schiefe Ebene herab und wird daselbst mit Kohlensäure behandelt, dann durch einen zweiten Elektrolyseur geschickt usw.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Welche Unzuträglichkeiten es mit sich bringt, Kathodenlösung an den Anoden vorbeizuführen, scheint dem Anmelder unbekannt zu sein. In dem beschriebenen Bade läßt sich voraussichtlich nur Hypochlorit gewinnen.

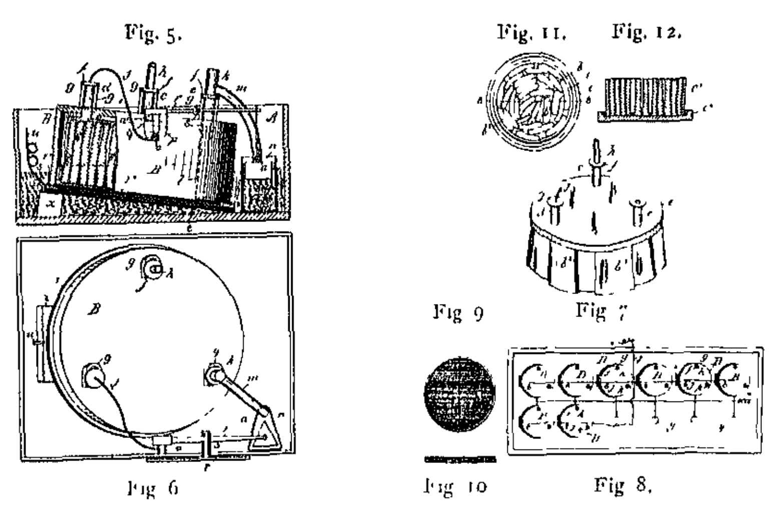
Da die Speiselösung sehr billig ist, hat es gar keinen Sinn, den Apparat zu komplizieren, um ein wenig an Volumen zu sparen. Höhere Alkalikonzentrationen erhält man ja nicht (wie M. wohl erwartet), muß vielmehr nur die Zirkulation beschleunigen.

12. D. R. P. Nr. 60755. Ausgegeben den 25. Januar 1892. **Adolph Rickmann** in London. **(E. A. Le Sueur.)** Vorrichtung zur

elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. April 1891 ab.

Patentansprüche: 1. Eine Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung von Salzlösungen, bei welcher die positive Elektrode nachstellbar in einer mit Gasableitung versehenen Glocke B eingehängt und diese unter Zwischenlagerung eines Diaphragmas r^3 auf die zu Depolarisationszwecken geneigt angeordnete negative Elektrode aus Drahtgeflecht bezw. Gaze aufgesetzt ist und ferner die Salzlösung in der Glocke einen höheren Stand als im Trog hat, um das Diaphragma flach zu halten (Fig. 5).

2. Eine wie unter 1 gekennzeichnete Vorrichtung, bei welcher ferner die Glocke B durch einen Heber $l\ k\ m$ mit einem den


Fig. 5. Fig. 11. Fig. 12. Fig. 9 Fig. 7 Fig. 6 Fig. 10 Fig. 8.

gleichen Flüssigkeitsstand aufweisenden Gefäß n kommuniziert und in letzteres ein mit einem beweglichen Stromschlußstück verbundenes Gewicht a^1 eingetaucht ist, behufs selbsttätiger Unterbrechung des Stromschlusses beim Fallen des Flüssigkeitsstandes in der Glocke (Fig. 5 und 6).

3. Bei einer wie unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung

a) die Zusammensetzung der positiven Elektrode aus Retortenkohlenstücken in der Art, daß letztere am einen Ende in eine Bleilage gefaßt sind, welche zugleich mit Stangen bezw. Stutzen $c\,d\,e$ versehen ist, und wobei diese Stutzen zur Füllung, Gasableitung und Stromzuleitung dienen (Fig. 5 und 11);

b) die Zusammensetzung der negativen Elektrode aus mehreren Lagen Drahtgeflecht bezw. Drahtgaze, welche durch eine zentrale

Niete (bezw. Bolzen usw.) zusammengehalten sind, welch letztere mit einer Verlängerung in einen im Trogboden angeordneten Quecksilberstromschluß eintaucht (Fig. 8).

Beschreibung: Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet eine Vorrichtung für die elektrolytische Zerlegung der Lösungen von Alkalisalzen, insbesondere von Chlornatrium und Chlorkalium und ist dadurch gekennzeichnet, daß die vorzugsweise aus Retortenkohle hergestellte positive Elektrode nachstellbar in einem unten offenen, aus ätzenden Einflüssen widerstehendem Material hergestellten und mit Gasableitung versehenen Gefäß, in nachfolgendem Glocke genannt, angeordnet ist. Dieses Gefäß wird unter Zwischenlegen eines Diaphragmas auf einen Metallring gesetzt, der die negative Elektrode —, die vorzugsweise aus Metalldrahtgeflecht bezw. Gaze zusammengesetzt wird, gefaßt hält. Letztere Elektrode wird in geneigter Lage in einen äußeren Trog eingesetzt, während das Diaphragma so angeordnet ist, daß es dicht an der — Elektrode, aber in einigem Abstand von der + Elektrode liegt. Der Trog sowohl wie die Glocke werden mit gesättigter Salzlösung beschickt, so zwar, daß letztere in der Glocke höher steht als im Troge. Infolge der beschriebenen Einrichtung ist nicht nur eine Zelle mit leicht auswechselbaren Teilen geschaffen, sondern es ist auch deren Haltbarkeit erhöht und namentlich der innere Widerstand beträchtlich verringert, denn, die Zersetzung von Chloralkalien vorausgesetzt, das an der + Elektrode sich entwickelnde Chlor wird beständig vom leicht angreifbaren Diaphragma ferngehalten und die Polarisation durch den an der — Elektrode sich entwickelnden Wasserstoff verhindert, indem den sich bildenden Wasserstoffbläschen durch die geneigte Lage und die Bildung dieser Elektrode Gelegenheit zum leichten Ablösen und Entweichen gegeben ist. Andererseits hält der innerhalb der Glocke bestehende überwiegende Flüssigkeitsdruck das Diaphragma immer flach, so daß letzteres sich unter dem Druck der Wasserstoffbläschen nicht in den Glockenraum hinein ausbauchen, dadurch der positiven Elektrode nähern und einen Raum zur leichten Ansammlung von Wasserstoffbläschen bilden kann. Dieser Überdruck verhindert auch die Diffusion der Lösung von der — Elektrode nach der + Elektrode. In Verbindung mit dieser Einrichtung ist noch eine Vorrichtung getroffen, um den Stromkreis selbsttätig zu öffnen, wenn der Flüssigkeitsstand in der Glocke aus irgend einer Ursache fällt.

Die Erfindung ist auf den beistehenden Abbildungen in zwei Abänderungen dargestellt, und zwar veranschaulicht Fig. 5 eine

erste Ausführungsform in zentralem Vertikalschnitt und Fig. 6 in der Oberansicht. Fig. 7 ist eine perspektivische Ansicht der herausgenommenen, aus Retortenkohle hergestellten positiven Elektrode. Fig. 8 zeigt in der Oberansicht einen Trog mit einer Anzahl wie beschrieben eingerichteter Innenzellen sowie eine elektrische Verbindung der letzteren, welche gestattet, jede Innenzelle ohne Störung der übrigen herauszunehmen. Fig. 9 und 10 veranschaulichen die herausgenommene negative Elektrode bezw. in der Oberansicht und im zentralen Vertikalschnitt. Fig. 11 verdeutlicht eine Art und Weise der Zusammensetzung der positiven Elektrode aus Retortenkohlenstücken; Fig. 12 ist ein Schnitt nach 8-8, Fig. 11. Fig. 13 und 14 zeigen bezw. in Seitenansicht und Querschnitt ein Stück roher Retortenkohle, wie es zur Herstellung der + Elektrode in einzelne Stücke zerlegt wird. Fig. 15 veranschaulicht in zen-

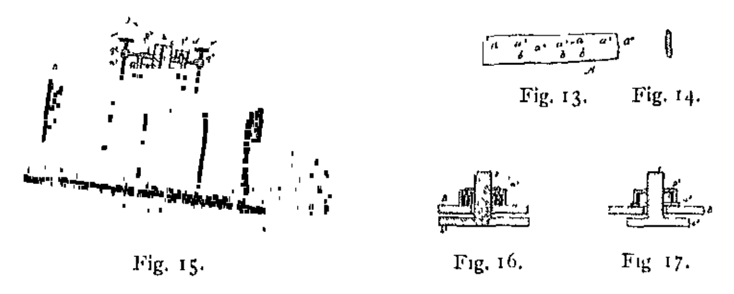


Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

tralem Vertikalschnitt eine zweite Ausführungsform der Erfindung. Fig. 16 und 17 stellen abgeänderte Einzelheiten im Vertikalschnitt dar.

Die gemäß Fig. 7 aus einer größeren Anzahl einzelner, in eine Bleiplatte c^1 gefaßter gleich langer Stücke b^3 aus Retortenkohle zusammengesetzte positive Elektrode ist in ein aus gebranntem Ton oder anderem der Ätzung widerstehenden Material hergestelltes, unten offenes zylindrisches Gefäß *B*, in nachfolgendem Glocke genannt, in der Art eingehängt, daß die Glocke mittels entsprechender Öffnungen in ihrer Oberseite über drei in der Bleiplatte c^1 befestigte, hier aus Bleirohrstutzen bestehende Bolzen, bezw. *c d* und *e*, geschoben ist und auswechselbare Stücke *g* zwischen die Oberseite der Glocke und an den Bolzen *c d e* befestigte Bunde oder flantschenartige Erweiterungen *f* eingeschoben sind. Hat die Elektrode Abnutzung erfahren, so ersetzt man die Stücke *g* durch andere, die entsprechend niedriger sind, so daß die Elektrode tiefer in die Glocke eingesenkt wird. Der Stutzen *c* dient zugleich zur Ableitung des im Innern der Glocke sich anhäufenden Chlors, zu welchem Zweck in diesen Stutzen gasdicht eine, nach dem Chlor-

sammler führende Bleiröhre *h* gesteckt ist. In den Stutzen *d* ist der die Verbindung mit der positiven Polklemme der Elektrizitätsquelle in nachbeschriebener Weise herstellende Leiter *j* mit Blei oder anderem geeigneten Metall eingegossen. Der Stutzen *e* dient zur Aufnahme des einen Schenkels eines Hebers. Um die Stutzen herum sind die etwas weiteren betreffenden Öffnungen in der Glockenoberseite durch eine Packung aus asphaltiertem Asbest oder anderem geeigneten Material sorgfältig abgedichtet.

Die negative Elektrode t^1 ist aus einer Anzahl von Metallgeflecht- bezw. Metallgazelagen (am zweckmäßigsten aus Eisendraht hergestellt) zusammengesetzt und in einen Metallring s^1 gefaßt, der durch den Leiter *u* mit der negativen Polklemme der Elektrizitätsquelle in Verbindung ist. Die — Elektrode t^1 wird in geneigter Lage in den Trog *A* eingesetzt, einfach so, daß man sie an der einen Seite auf dem Boden des Troges aufruhen läßt und an der entgegengesetzten durch einen Block *x* stützt. Auf den Ring s^1 wird ein Diaphragma r^2, z. B. aus Asbest oder vegetabilischem Pergament bestehend, gelegt und dann die Glocke *B* aufgesetzt. Der Glockenrand und der Ring s^1 sind möglichst abgeglichen, so daß das Diaphragma durch das Gewicht der Glocke dicht eingepreßt gehalten wird; andererseits wirken auch, insbesondere an den Stellen, wo die Abgleichung zwischen Ring und Glockenrand weniger gut ist, die an der Oberfläche des Ringes sich entwickelnden Wasserstoffbläschen zur Verdichtung mit, indem sie durch ihren Druck das Diaphragma gegen den Glockenrand pressen. Die in dieser Weise bewirkte Abdichtung der Glocke ist eine höchst einfache und dabei sehr sichere. Wenn sonst gewünscht, kann man indes auch den Glockenrand zuschärfen und den Ring s^1 mit einer entsprechenden Nut zum Einklemmen des Diaphragmas versehen, eventuell auch noch die Fugen mit Paraffin ausgießen. Oder man kann auch den Rand der Glocke und den Ring sorgfältig abpassen (wie durch Schleifen), so daß sie sich vollkommen aufeinander schließen; in diesem Falle kann der Ring s^1 auch aus nicht leitendem Material bestehen, indem die Mitwirkung der Wasserstoffbläschen zur Abdichtung nicht erforderlich ist. Wie man aus Fig. 5 ersieht, liegt das Diaphragma in einigem Abstande von der +-Elektrode, wodurch es der raschen Zerstörung durch das entwickelte Chlor entrückt ist. Die Herstellung der — Elektrode aus Drahtgeflecht bezw. Gaze bezweckt vornehmlich die Bildung einer großen Berührungsfläche, die zugleich auch den Wasserstoffbläschen wenig Anhalt zum Haftenbleiben gewährt, wobei das Loslösen und Ent-

weichen der Gasbläschen durch die geneigte Lage der Elektrode ungemein erleichtert wird, so daß die — Elektrode verhältnismäßig frei von den polarisierenden Wasserstoffbläschen bleibt. Die Glocke wird mittels des Hebers mit so viel Salzlösung gefüllt, daß in ihr der Flüssigkeitsspiegel höher als im Trog A steht; infolge des hierdurch in der Glocke erzeugten Überdruckes wird das Diaphragma verhindert, sich unter dem Druck der Wasserstoffbläschen in die Glocke hineinzustülpen, wodurch dasselbe einerseits der + Elektrode bezw. dem Chlor zu sehr genähert und andererseits Veranlassung zur Bildung eines Wasserstoffansammlung gestattenden Raumes unterhalb des Diaphragmas gegeben würde.

Dieser verschiedene Flüssigkeitsstand dient ferner zur selbsttätigen Unterbrechung des Stromes in folgender Weise: In die Glockenfüllung taucht bis etwas unterhalb der + Elektrode der im Stutzen e liegende, aus Glas bestehende Heberschenkel l, während der andere, aus einer Bleiröhre bestehende Schenkel m in ein in den Trog A eingesetztes Gefäß n taucht, welches bis zur gleichen Höhe des Flüssigkeitsstandes in der Glocke mit der Salzlösung gefüllt ist. In das Gefäß n taucht, entweder vollständig oder zum größten Teil, ein Gewicht a^1, welches an einen Hebel r angehängt ist, der, mittels Drehzapfens s in einem Träger t gelagert, den Anker eines Hufeisenmagneten p bildet, mit dessen metallenem Träger o der Leiter j verbunden ist. Einer der Schenkel des Magneten p enthält eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung q, in welche ein am Ankerteil des Hebels r fester Stift u taucht, der Hebel r ist leitend mit der betreffenden Klemme der Elektrizitätsquelle verbunden und wird am zweckmäßigsten diese Verbindung mittels des Zapfens s hergestellt. So lange, als der Flüssigkeitsstand im Gefäß n unverändert bleibt bezw. nicht wesentlich verändert wird, bleibt auch das Gewicht ohne Wirkung und also der Stromkreis geschlossen, sinkt dagegen der Flüssigkeitsstand in der Glocke aus irgend einem Grunde, z. B. durch Lockerung der Diaphragmendichtung oder durch Zerreißen der letzteren infolge von Abnutzung, so tritt der Heber in Wirkung und saugt Flüssigkeit aus dem Gefäß n in die Glocke, und das Gewicht zieht um so stärker am Hebel r, je mehr es entblößt wird, und reißt schließlich den Anker ab, wodurch der Stift u aus dem Quecksilber gehoben, damit der Stromkreis unterbrochen und also die Vorrichtung außer Betrieb gesetzt wird. Im Falle man von dieser selbsttätigen Ausschaltung absehen will, ersetzt man dieselbe durch einen von Hand zu betätigenden Ausschalter bekannter Einrichtung. Die

Glocke kann zur Beobachtung des Flüssigkeitsstandes auch mit einem Standglas ausgerüstet werden. Um die Ansammlung von Gas (Chlor) im Heber lm zu verhüten, ist derselbe am Treffpunkt beider Schenkel nach oben zu einem Stutzen k verlängert, der aus Blei hergestellt ist und zum Anschluß an eine Gasableitungsröhre dient.

In der Abänderung Fig. 15 ist zur Aufhängung der + Elektrode in der Glocke nur eine entsprechend stärkere Bleistange c an der Bleiplatte e^3 befestigt nnd durch eine weite Öffnung der Glocke gesteckt. Die Abdichtung ist hier vermittels Flüssigkeitsverschlusses in der Art bewirkt, daß eine an der Stange c angelötete umgekehrte, zweckmäßig aus Blei bestehende Glocke p^2 mit ihrem Rand in eine die Öffnung in der Glocke umgebende, mit Flüssigkeit gefüllte Rinne m^2n^2 taucht; die Glocke p^2 ist zum Ableiten des Chlors mit einer Öffnung t^2 versehen, an welche die Ableitungsröhre mittels hydraulischen Verschlusses u^2 angeschlossen wird. Die Stange c ist mit einer zentralen Bohrung h zum Einfüllen der Flüssigkeit in die Glocke B versehen; während der Elektrolyse wird diese Bohrung z. B. mittels Pfropfens geschlossen gehalten. Die Nachstellung der + Elektrode geschieht hier mittels Stellschrauben r^3, die ihre Muttern in an der Verschlußglocke p^2 befestigten Armen q^2 haben und sich mit ihren unteren Enden gegen die Glocke B stützen. Um diese Nachstellung zu ermöglichen, muß die Rinne m^2n^2 so tief sein, daß zwischen ihrem Boden und dem Rand der Glocke p^2 genügend Spielraum vorhanden ist. Die Leitung j kann in diesem Falle an die Stange c oder, wenn die Verschlußglocke p^2 aus Metall besteht, an diese angeschlossen werden. Im Falle man bei großen Zellen zum Aufhängen der + Elektrode drei Stücke cde benutzt, ist dasjenige c wie in Fig. 16 und 17 massiv. In Fig. 16 ruht die Verschlußglocke p^2 mit ihrem Rand auf dem Boden der Rinne m^2n^2, und es wird zur Nachstellung der + Elektrode einfach die Glocke p^2 von der Stange c gelöst, letztere gesenkt und dann wieder mit Glocke p^2 verlötet. In Fig. 17 ist der Flüssigkeitsverschluß durch eine Anzahl aufeinander gepackten Unterlagsscheiben a^2 aus geteertem Asbestpapier bezw. anderem geeigneten Material ersetzt, auf welchem die Glocke p^2 mit ihrem Rand ruht und so durch ihr Gewicht die Abdichtung bewirkt.

Bei größeren Zellen kann man die — Elektrode mittels eines zentralen Zapfens bezw. Niete zusammenhalten, welche sich nach unten verlängert und in eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung im Trogboden eintaucht, in welche der Leiter n geführt ist. In Fig. 8 ist letztere Einrichtung an einem Trog veranschaulicht, in

welchem eine Anzahl von wie beschrieben eingerichteten Innenzellen eingesetzt sind. Für jede der letzteren ist im Trogboden ein Quecksilberstromschluß *y* vorgesehen; alle letzteren sind mit einem gemeinsamen Stromleiter *u* verbunden; ebenso sind sämtliche +Elektroden mit einem gemeinsamen Stromleiter *j* in Verbindung; infolge hiervon kann man jede der Innenzellen herausnehmen bezw. ausschalten, ohne die übrigen zu stören. Bei Anordnung mehrerer Innenzellen in einem gemeinsamen Trog kann man auch für sämtliche ersteren eine gemeinsame —Elektrode anordnen; in diesem Falle fallen die Quecksilberstromschlüsse *y* fort. Macht man dabei den Trog *A* aus Eisen, so kann man auch letzteren mit dem Stromleiter *u* verbinden.

Die positive Elektrode betreffend, so wird bei deren Herstellung sehr zweckmäßig in der folgenden Weise verfahren: Ein ziemlich gleich breites Stück roher Gasretortenkohle A^3, Fig. 13, wird durch Querschnitte a^3 in eine Anzahl möglichst gleich langer Einzelstücke b^3 zerlegt; die beiden Endstücke werden, wie durch a^1 angedeutet, eben geschnitten; die Stücke b^3 werden dann aufrecht und möglichst dicht, eventuell unter Zuhilfenahme von Keilen, in einen unten und oben offenen, dem Elektrodenquerschnitt entsprechend geformten Metallrahmen c^3, Fig. 11 und 12, der sich nach oben etwas erweitert, eingepackt; letzterer wird mit dem engeren Ende in ein napfförmiges Gefäß c^1, Fig. 12, eingesetzt, welches mit geschmolzenem Blei gefüllt ist Nach dem Erstarren des Bleies löst man den Rahmen aus dem Gefäß c^1, kehrt ihn um und treibt durch Schläge auf die oben stehende Seite die fertige Elektrode heraus. Die so hergestellte Elektrode bietet infolge der unregelmäßigen Gestalt und rauhen Beschaffenheit der Kohlenstücke eine große Oberfläche dar. Wo der Kostenpunkt nicht in Frage kommt, kann man die rauhen unregelmäßigen Kohlenstücke b^3 auch durch regelmäßig gestaltete Platten oder Stäbe aus Retortenkohle ersetzen.

Ausübung: Die Zelle Le Sueurs, die hier beschrieben ist, wurde um das Jahr 1892 in der Nähe Londons in einer Versuchsanlage erprobt und später in Amerika industriell angewendet. In etwas veränderter Form steht diese Zelle dort noch heute in Betrieb. Näheres darüber im II. Teil, siehe auch Brit. Pat. Nr. 13756 (1894).

13. D. R. P. Nr. 62912. Ausgegeben den 22. Juni 1892. **Caustic Soda and Chlorine Syndicate Limited** in London. Apparat zur

elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 10. April 1891 ab.

Patentanspruch: Ein Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Kochsalzlösungen, welcher aus Metall und Kohle zusammengesetzte Elektroden besitzt und dessen elektrolytische Scheidewände durch übereinander und ineinander angeordnete, mit Asbest oder pulverisiertem Speckstein gefüllte Tröge gebildet werden.

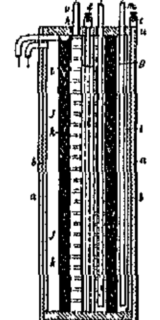


Fig. 18.

Beschreibung: Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und einen Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Chlor und Ätznatron.

Zu diesem Zweck zersetzt man eine Lösung von Chlornatrium oder Kochsalz durch einen elektrischen Strom in einem Gefäß oder in einer Reihe von Gefäßen mit quadratischem oder länglichem Querschnitt aus Eisen oder Metall und Kohle mit porösen Zwischenwänden oder Diaphragmen, wie in nachfolgendem beschrieben werden soll.

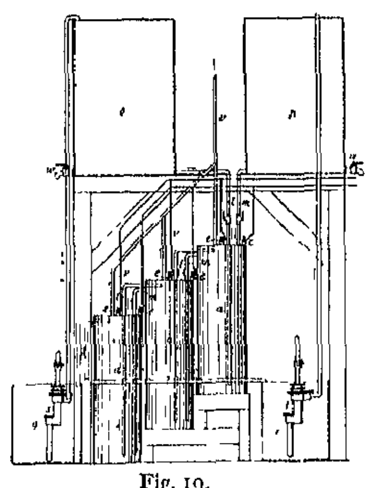




Fig. 19.

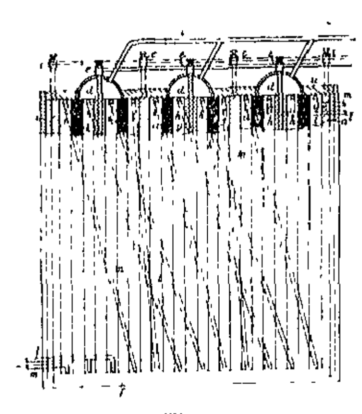


Fig. 20

Fig 18 zeigt in senkrechtem Schnitt eines solcher Gefäße mit rundem Querschnitt zur Herstellung von Ätznatron und Chlor. Fig. 19 veranschaulicht in Seitenansicht drei dieser Gefäße in Verbindung mit zur Ausführung des Verfahrens gehörigen Behältern und Pumpen, während Fig. 20 ein Gefäß mit länglichem Querschnitt in Seitenansicht mit teilweisem Schnitt zeigen.

Gleiche Zeichen entsprechen auf den gesamten Figuren gleichen oder ähnlichen Teilen.

Zunächst mag das durch Fig. 18 und 19 dargestellte Gefäß mit rundem Querschnitt erläutert werden. Die Außenwand *a* des Elektrolysierungsgefäßes ist, wenn dieselbe aus Kupfer oder einem anderen Metall und nicht aus Eisen besteht, mit einer inneren Verkleidung *b* aus Kohle versehen. Falls die Außenwand aus Eisen besteht, kann die Innenverkleidung fehlen. Die Gefäßwand dient auch als Kathode und deren Endklemme *c* ist mit dem negativen Pol einer Dynamomaschine oder einer anderen Elektrizitätsquelle verbunden. In der Mitte dieses Gefäßes ist ein Metallkohlezylinder *d* senkrecht angeordnet, welcher gleichzeitig die Anode bildet, deren Endklemme *e* mit dem positiven Pol der betreffenden Elektrizitätsquelle bezw. Dynamomaschine in Verbindung ist.

Die oben erwähnte Metallkohle kann man zweckmäßig herstellen, indem man die miteinander zu vereinigenden Flächen zweier Kohlenplatten elektrolytisch mit einem Metallüberzug, so von Kupfer, versieht und den etwaigen Kupferüberzug in bekannter Weise verzinnt. Darauf werden die Kohlenplatten derart in eine Gußform gestellt, daß sie mit den metallisierten Flächen einander zugekehrt sind, aber noch einen freien Raum zwischen sich lassen und alsdann wird dieser Raum durch Eingießen von geschmolzenem Metall, so von Lettermetall, ausgefüllt, welches sich mit dem Metallüberzug legiert und dadurch innig mit beiden Kohlenplatten vereinigt. Eine solche innige Metallkohleverbindung ist für Elektroden, für welche Metall unbrauchbar ist, äußerst geeignet

Da nun viele Kohlenplatten durch ihre geringere oder größere Porosität den Metallkern gegen die Angriffe des entwickelten Chlors nicht schützen, so empfiehlt es sich, die Kohle unporös zu machen, was vorteilhaft dadurch geschehen kann, daß man die Oberfläche der Metallkohle mit einer Paste, zweckmäßig aus Bleisuperoxyd, einreibt und dann glättet, bis dieselbe glänzend erscheint

Die Anode *d* ist von der Kathode *a* durch Schiefer oder eine andere isolierende Platte *f*, welche auf den Boden des Gefäßes gelegt ist, isoliert

In passender Entfernung ist zwischen der Anode *d* und der Kathode *a* eine poröse Zwischenwand oder ein Diaphragma *g* angeordnet, welches das Gefäß in einen Anoden- oder Chlorraum *h* und einen Kathoden- oder Natronraum *i* teilt. Die Anwendung dieses Diaphragmas *g* macht die bisher benutzte, sehr widerstandsfähige poröse Zwischenwand unnötig. Das Diaphragma der vorliegenden Erfindung wird gebildet durch eine Anzahl von **V**-förmigen Porzellantrögen *j*, welche mit Asbestfasern *k* oder anderem geeigneten

porösen Material, wie mit einer gewissen Menge von gepulvertem Speckstein, gefüllt sind. Diese Tröge sind ineinander und übereinander angeordnet, wie aus Fig. 18 klar erkenntlich, um so die Diffusion des in dem Anodenraum *h* entwickelten Chlorgases in den Kathodenraum *i* zu verhindern und die in den genannten Räumen erzeugten bezw. freigesetzten Verbindungen möglichst vollkommen voneinander getrennt zu halten. Beide Räume *h* und *i* werden zu Anfang mit einer Lösung von Natriumchlorid gefüllt, welche man in dieselben von unten her durch in dem Boden angeordnete Rohre *l* und *m* aus den entsprechenden Behältern *o* und *p* einfließen läßt.

Die Flüssigkeit steigt schnell aufwärts, wobei die Polarisation auf ein Minimum herabgemindert wird, und wird vermittels des durch dieselbe hindurchgeführten elektrischen Stromes zersetzt; hierbei wird in dem Anodenraum *h* Chlor entwickelt und in den Kathodenraum *i* Ätznatron gebildet.

Der Lösungsstrom kann in bekannter einfacher Weise automatisch geregelt und gleichmäßig erhalten werden, indem man z. B. die Zuleitungsbehälter *o* und *p* in geeigneter Höhe aufstellt, wie in Fig. 19 gezeigt, und indem man die Größe so anordnet, daß die beiden Lösungen durch die entsprechenden Räume der ganzen Gefäßreihe hindurch und alsdann in Ausflußbehälter *q r* ausfließen können, von wo man dieselbe durch geeignete Pumpen *s t* zurück nach den Zuleitungsbehältern *o* und *p* führen kann; dieser Kreislauf wird so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeiten genugend zersetzt sind und die Ätznatronlösung die gewünschte Stärke erhalten hat. Hierbei wird die Kochsalzlösung in dem Behälter *p* allmahlich zu Natronlauge umgewandelt. Jedes elektrolytische Gefäß kann durch einen Deckel *u* aus Porzellan oder einem anderen geeigneten Material verschlossen werden. Rohre *v* führen das in den Anodenräumen *h h* entwickelte Chlorgas fort. Ablaßhähne *w w* dienen erforderlichenfalls zum Auslassen des Gefäßinhaltes *o* und *p*.

Bei Anwendung eines elektrolytischen Gefäßes mit länglichem Querschnitt, wie in Fig. 20 veranschaulicht, ist dasselbe durch die Anoden- und Kathodenplatten *d* und *a*, welche wie die porösen Zwischenwände *g* quer durch den Behälter bis zu den Seitenwänden desselben reichen, in eine Reihe Anoden- und Kathodenräume geteilt. Die Kathoden bilden bei diesem Beispiel nicht die Gefäßwände und sind auch in vorliegendem Fall nicht mit Kohle bedeckt. Die Rohre *l* und *m* sind so angeordnet, daß die Lösungen durch ihre entsprechenden Räume fließen können,

wobei Chlor und Ätznatron in analoger Weise, wie oben beschrieben, gebildet und aufgesammelt wird.

Die bei dem beschriebenen Verfahren erzeugte Natronlauge enthält einen gewissen Anteil an Chlornatrium, welcher für gewisse Verwendungszwecke vorteilhaft zu beseitigen sein wird. Dieses erreicht man, indem man die Lauge aus dem Behälter *p* in Verdampfpfannen einführt und dort konzentriert, bis das Natriumchlorid sich ausscheidet und das Ätznatron allein in Lösung bleibt.

Wenn jedoch das Ätznatron in fester Form erhalten werden soll, setzt man das Abdampfen so weit fort, daß die Lösung beim Abkühlen erstarrt und das Produkt so in gewöhnlicher Weise verpackt werden kann.

Ausübung: Das Verfahren, dessen Urheber Greenwood ist, wurde vom Caustic Soda and Chlorine Syndicate Limited anfangs der neunziger Jahre in größerem Maßstabe angewendet, es ist also eines der ersten Verfahren, die technische Anwendung gefunden haben, wenn es auch heute nur mehr historisches Interesse besitzt.

Die bekannt gewordenen Resultate lauteten nicht günstig. Es wurden Bäder mit 10 Anoden- und 10 Kathodenabteilungen verwendet, alle Kathoden und alle Anoden eines Bades wurden parallel, 5 Bäder in Serie geschaltet. Die Stromdichte betrug 100 Ampère pro Quadratmeter bei 4,4 Volt Badspannung, die Kathodenlaugen enthielten anfangs nur 2,21 % NaOH neben 10,76 % NaCl. Später soll man 10proz. Ätznatronlösungen gewonnen haben, doch scheint die Stromausbeute keine befriedigende gewesen zu sein. Nach einiger Zeit wurde der Betrieb eingestellt.

Diskussion. Zu Beginn der technischen Entwicklung der Chloridelektrolyse scheint man von der Anschauung ausgegangen zu sein, daß es genüge, über gute Diaphragmen zu verfügen, um die Elektrolyse mit Nutzen durchzuführen. So ist auch im vorliegenden Falle gar kein Mittel in Anwendung gebracht worden, um die OH'-Ionen von der Anode fernzuhalten. Bei solcher Anordnung kann man (siehe Seite 2) nur sehr verdünnte Laugen mit leidlicher Ausbeute gewinnen, erzeugt man halbwegs konzentriertere Laugen, so fällt die Ausbeute rasch unter 80 % und sogar unter 60 %, die Anoden werden angegriffen usw.

Die Herstellung der Anoden war keine glückliche. Bleisuperoxyd widersteht in dieser Form nicht der Einwirkung des anfallenden Chlors, mit Kohle bildet es Lokalelemente, die Porosität kann kaum völlig behoben werden oder tritt nach kurzer Zeit wieder auf, dann wird auch die Metallseele der Anoden angegriffen usw.

14. D. R. P. Nr. 66089. Ausgegeben den 26. Nov. 1892. **Eugène Hermite** und **André Dubosc** in Paris. Herstellung von Alkalikarbonat mittels Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. April 1892 ab.

Patentanspruch: Herstellung von Alkali-Mono- oder Bikarbonat durch Elektrolyse in der Weise, daß man der zu elektrolysierenden Alkalichloridlösung gelatinöse Tonerde, Chloraluminium oder ein anderes Tonerdesalz zusetzt behufs Bildung von Alkalialuminat, welches nach Unterbrechung des Stromes durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt wird.

Beschreibung: Bei Gegenwart von gelatinöser Tonerde bildet das kathodisch auftretende Alkali ein Aluminat, das erst bei höherer Spannung elektrolytisch zerlegt wird wie das Chlorid (?). Hält man bestimmte Spannungsgrenzen ein, so soll die Bildung des Aluminates ohne Rückzersetzung durchgeführt werden können. Nach der Elektrolyse wird das Aluminat durch Kohlensäure zerlegt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das Aluminat dürfte schwächer dissoziiert sein bezw. weniger Hydroxylionen (infolge Hydrolyse) in der Lösung bilden als das ursprünglich vorhandene Ätznatron, und deshalb geringere Stromverluste verursachen als das Alkalihydrooxyd. Es ist aber kaum anzunehmen, daß seine Bildung und seine Überführung in Karbonat technisch hinreichend glatt durchgeführt werden kann.

15. D. R. P. Nr. 67754. Ausgegeben den 29. März 1893. **Jean Paul Roubertie** in Bordeaux, **Victor Lapeyre** in Paris und **Ulysse Grenier** in Pouyand (Frankreich). Verfahren zur Darstellung von Ätzalkali und Salzsäure durch Elektrolyse von Alkalichlorid. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. August 1892 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Darstellung von Ätzalkali und Salzsäure durch die Elektrolyse von Alkalichlorid, dadurch gekennzeichnet, daß das am positiven Pol freiwerdende Chlor nach Maßgabe seiner Bildung durch das am negativen Pol auftretende Wasserstoffgas oder durch Wasserstoffgas irgend einer anderen Quelle in Chlorwasserstoffgas umgewandelt wird, welches sich in dem Wasser des Elektrolyten zu Salzsäure löst.

2. Zur Ausführung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens die Anwendung einer starken Lichtquelle zwecks Vergrößerung der chemischen Verwandtschaft des Chlor- und Wasserstoffgases.

3. Zur Ausführung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens Zersetzungszellen, bei welchen der am negativen Pol *F* freiwerdende Wasserstoff abgesaugt und nach dem positiven Pol gedrückt wird, um hier an den schräg angeordneten Elektroden *G*, G^1 aufwärts zu steigen und sich mit dem an diesen freiwerdenden Chlor zu verbinden.

Beschreibung: Die Zelle wird auf Fig. 21 im Querschnitt dargestellt. Der Wasserstoff, welcher sich im Kathodenraum *C* bildet, wird durch eine Pumpe *P* in den Anodenraum *A* gedrückt und tritt daselbst durch ein Rohr unterhalb der schrägen Anoden *G*, G^1 aus, an denen er wieder emporstreicht. Dabei verbindet er sich mit dem anodischen Chlor teilweise zu Salzsäure, die bei *K* ab-

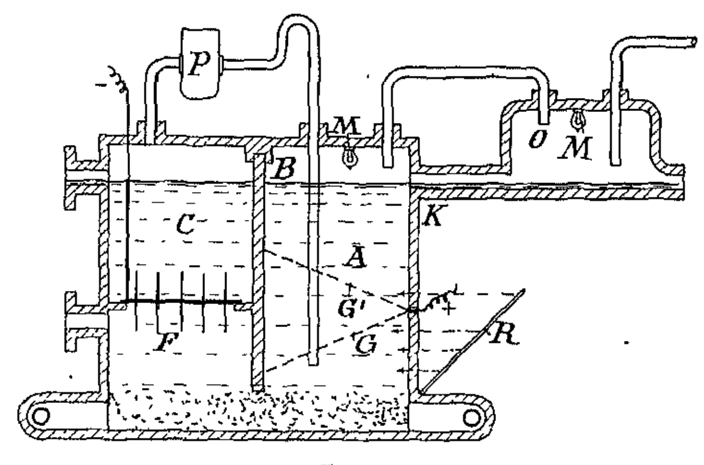


Fig. 21.

fließt, der unverbunden gebliebene Teil des Chlorknallgases kann in *O* und *B* durch Belichtung (etwa durch Glühlampen *M*) in Salzsäure übergeführt werden. Auch im Anodenraum kann die Verbindung der Gase durch Belichtung, etwa durch Reflektor *R*, beschleunigt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion. Es ist kein so verlockendes Ziel, Chlor in billige Salzsäure überzuführen, strebt man dieses Ziel dennoch an, so kann man es viel einfacher durch Verbrennung des Chlors mit dem kathodischen Wasserstoff außerhalb der Zelle erreichen, als auf dem hier vorgezeichneten Wege.

Kleine Salzsäuremengen schützen die Anode (freilich unter Aufzehrung von Kathodenprodukt), größere Mengen unterliegen unter Stromverlust der Elektrolyse (vgl. Patent 116411).

en und Durchpressen der
sehr schädlich sein.

8. Juni 1893. **Henry Black-**
und Apparat zur Elek-
Zentrifugierung des
ıtschen Reiche vom 25. Ok-

sches Verfahren, darin be-
rend der Elektrolyse zentri-
nach ihrem verschiedenen
v. getrennt ableiten zu können.
ues unter 1 geschützten Ver-
sch gestalteten, als elektrolytische
... dienenden Zentrifuge, welche zur
Trennung der Zersetzungsprodukte mit
einer Scheidewand K, mit Gasabzugs-
kanälen und mit einer an dem äußer-
sten Umfange der Zentrifuge ange-
brachten Ablaßöffnung P für die Na-
tronlauge versehen ist.

E B C

22.

3. Eine Ausführungsform des unter
2 geschützten Apparates, bei welchem
fugenachse eine die erforderliche Elektrizität er-
momaschine angeordnet ist.
bung: Die Lösung soll während der Elektrolyse
rden, um das schwerere Alkali von dem leichteren
den Raum um die Achse erfüllt) fernzuhalten. Die
Form eines Rotationskörpers und kann auf der
amo montiert werden. Ihre bei c durch Überzug
eiserne Außenwand B (Fig. 22) bildet die Kathode;
Zylinder aus Kohle $E—E$ ist in der Mitte ange-
phragma (ein Gasschirm) K verhindert die kathodisch
ntwickelten Gase sich zu vermengen, diese werden
i resp. L abgeführt. Der Elektrolyt wird bei N
P verläßt er die Zelle.
g unbekannt
on: Es ist nicht ersichtlich, ob der Erfinder die
llem Strome durchführen will, oder ob er die Zentri-
ch dazu benützen will, die verschieden schweren
nander fernzuhalten. Nur das letztere kann ver-

ständlich erscheinen, dann hofft der Anmelder wohl, daß die Zentrifugalkraft die Wanderung der OH'-Ionen zur Anode hemmt; denn die bloße mechanische Trennung der schwereren von den leichteren Schichten erfolgt auch ohne Zentrifugieren durch Wirkung der Schwerkraft.

Daß ein solcher Vorschlag technisch undurchführbar bleibt, ist aber wohl ohne weiteres evident.

17. D. R. P. Nr. 69461. Ausgegeben den 1. Juli 1893. **Elisha Barton Cutten** in New York. Apparat zur Elektrolyse wässeriger Kochsalzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. Januar 1892 ab.

Patentanspruch: Apparat zur Elektrolyse wässeriger Kochsalzlösungen, bei welchem, um die störende Entwicklung von Natriumoxychlorid möglichst hintanzuhalten, entweder

a) die die Anode enthaltende Zelle *B* in einiger Entfernung vom Boden der Kathodenzelle *A* angeordnet und nur in der Mitte (bei *d*) porös, nach oben und unten zu (bei *e* bezw. *c*) dagegen glasiert ist, während der obere Teil *F* der Kathodenzelle mit einem isolierenden Material überzogen ist (Fig. 23 und 24), damit die Entwicklung des Atznatrons räumlich möglichst getrennt von der des Chlors stattfindet, oder

Fig. 23

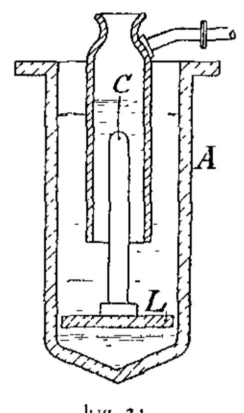


Fig. 24

b) im unteren Teile der Kathodenzelle *A* in einigem Abstande von der inneren Zellenwand eine wagerechte Scheidewand *L* vorgesehen ist, unter welche das sich entwickelnde Atznatron durch seine Schwere herabsinkt, um hier aus dem Apparate abgelassen zu werden.

Beschreibung: Der äußere Behälter *A* dient als Kathode, die vertikale stabförmige Anode *c* wird in der Mitte angeordnet und entweder von einer unten geschlossenen Anodenzelle *B* eingeschlossen oder von einem röhren- oder glockenförmigen Gefäße

umschlossen. Durch isolierende Überzüge (Glasuren) werden die Stromwege zwischen den unmittelbar gegenüberliegenden Teilen der Elektroden gesperrt. So ist die Anodenzelle *B* auf Fig. 23 nur in ihrem mittleren Teile *d* porös, bei *e* und *e* glasiert, während das Kathodengefäß in der Zone *f* nichtleitend ist. Oder ein ebensolches Kathodengefäß wird (Fig. 24) mit einer Anode beschickt, die auf einer horizontalen nichtleitenden Platte *L* aufruht, unterhalb deren sich das Kathodenprodukt ansammeln soll. In beiden Fällen wird es angestrebt, das Kathodenprodukt im trichterförmigen unteren Teil des Kathodengefäßes abzuscheiden und von dort abzuleiten.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es wird versucht, eine vollständigere Trennung der Produkte durch Verlängerung der Strombahnen zu erzielen, in der (oft gehegten) Erwartung, daß sich die Ionenüberführung auf gleiche Art einschränken läßt wie die Diffusion. Diese Annahme ist irrig, weil die Ionenüberführung den Strombahnen folgt und weil ihre Geschwindigkeit proportional mit dem Spannungsabfall steigt. Erhöht man den inneren Zellenwiderstand, so bleibt cet. par. der Grad der Überführung bei gleicher Stromdichte derselbe. Die Verlängerung der Strombahn kann bei entsprechender Anordnung dazu führen, daß die mechanische Vermengung zurücktritt und daß die OH'-Ionen etwas später bis zur Anode dringen, so daß die Vermengung der Produkte also etwas später beginnt, von da ab schreitet sie aber ungehindert weiter.

18. D. R. P. Nr. 69720. Ausgegeben den 12. Juli 1893. **Emile Andreoli** in London. Elektrolytische Vorrichtung. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. Dezember 1892 ab.

Patentansprüche: 1. Eine elektrolytische Vorrichtung, bei welcher zwischen die Anoden und Kathoden durchlässige Scheidewände aus gut leitendem Stoff eingeschaltet und leitend mit den Kathoden so verbunden sind, daß sie weniger Strom als diese empfangen.

2. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Kathode und die leitende Scheidewand (Hilfskathode) trogförmig und die Anoden entweder plattenförmig oder auch trogförmig gestaltet sind, und ferner die trogförmige Hilfskathode oben abgedeckt und ganz oder nur zum Teil unter der Flüssigkeit steht.

3. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Anoden, Kathoden und Hilfskathoden

plattenförmig gestaltet und der eine Anode einschließende Raum zwischen zwei Hilfskathoden abgedeckt ist und wobei diese Räume ganz oder nur zum Teil unter Flüssigkeit stehen.

4. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Hilfskathoden aus mit zerstückter Kohle bezw. Koks oder Metallspänen gefüllten Hohlkörpern aus Drahtgaze gebildet sind.

5. Eine Ausführungsform der unter 1 gekennzeichneten Vorrichtung, bei welcher die Hilfskathode oder Hilfskathoden zum Schutz gegen chemische Angriffe infolge Unterbrechungen des Stromes mit dem negativen Pol einer besonderen Batterie verbunden sind, an deren positiven Pol die Anoden angelegt sind.

Beschreibung: Das Diaphragma soll aus leitender Substanz bestehen und kathodisch polarisiert werden, zum Zwecke, es vor chemischen Angriffen zu schützen. Figur siehe Brit. Pat. 15197 (1892).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Anordnung ist völlig zwecklos.

10. D. R. P. Nr. 70727. Ausgegeben den 31. August 1893. **Camille Alphonse Faure** in Paris. Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor und Ätzalkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 8 September 1892 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Gewinnung von Chlor und Ätzalkalien durch elektrolytische Zerlegung von Alkalichloridlösung, darin bestehend, daß man den Elektrolyten in einem von porösen, nicht durchbrochenen Mauern umgebenen Raume der Wirkung des Stromes in der Weise unterwirft, daß die Stromzuleitung in den beiden hinter diesen Mauern befindlichen, mit Koks gefüllten Elektrodenräumen stattfindet, infolgedessen das Chlor und der Sauerstoff durch die eine Mauer nach der einen Seite, das Ätzalkali hingegen durch die andere Mauer hindurch nach der anderen Seite geführt und an einer Wiedervereinigung mit der Salzlösung oder miteinander durch den in den Mauern vorhandenen Reibungswiderstand verhindert werden.

2. Ein Apparat zur Ausführung des unter 1 gekennzeichneten Verfahrens, bestehend aus zwei porösen, nicht durchbrochenen, den Elektrolyt zwischen sich aufnehmenden Mauern, von denen die eine der Kathode zugewendete mit einem gegen Gase undurchlässigen Aufsatz versehen ist und die an der nicht porösen, mit

Koks bedeckten und aus gebranntem, kohlenhaltigem Ton hergestellte Scheidewand abgeschiedene Alkalilauge von dem Elektrolyt trennt, während die andere Scheidewand an eine zur Aufnahme des Chlors bestimmte, in bekannter Weise mit Koks gefüllte Kammer grenzt, aus welcher das freiwerdende Chlor durch Rinnen fortgeleitet wird.

Beschreibung: Auf beistehender Fig. 25 bedeuten *c* unporöse Elektroden (aus gebrannter Kohlekomposition), *B*, *B* poröse Diaphragmen, *AA* Mauern aus porösen Ziegeln mit unporösen Deckziegeln *a*. Die Räume *c* und *J* werden mit Kohleklein gefüllt und mit Salzlösung beschickt; letztere dringt durch das Diaphragma *B* in die Kammer *c*. Eine Eisenplatte kann die Elektroden vor den Gasen schützen (?!). Chlor wird durch *g* abgeführt. Die Speiselösung wird durch Röhre *D*, Wasser durch Röhren *K*

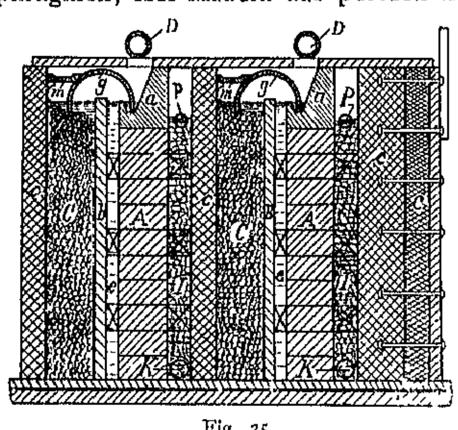


Fig. 25.

zugeführt. Das Alkali wird durch *p* abgeführt. Die Mittelelektroden sind bipolar geschaltet.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Wie im vorhergehenden Patent 60 101 wird offenbar fälschlich vermutet, daß ein großer Diffusionswiderstand, (hier die Reibung in den porösen Mauern), die Ionenüberführung hemmt.

20. D. R. P. Nr. 71674. Ausgegeben den 1. Nov. 1893. **Thomas Craney** in South Bay, City. Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20 September 1892 ab.

Patentanspruch: Eine Kohleanode, bestehend aus einem durch festes Zusammenpressen von Kohle undurchdringlich gemachten Kohlekörper, welcher von einer schützenden Zelle *Bc* von nicht leitender Masse umschlossen und darin so eingebettet ist, daß einzelne, vom eigentlichen Anodekörper aus schräg aufwärts gerichtete Teile desselben, die von entsprechend eingerichteten Hohlräumen der Zellenwandungen umschlossen werden, nur an ihren

oberen freiliegenden Endflächen *A* mit dem Elektrolyt in Berührung kommen, wogegen alle übrigen Flächen der Anode der unmittelbaren Einwirkung des Elektrolyten entrückt sind.

Beschreibung: Die Anode soll nach Fig. 26 aus Kohlenpulver oder Kohlenklein zusammengesetzt werden; um sie vor Zerstörung zu schützen, wird das Rohr *C* und das Gefäß *B*, welches das Kohlenpulver einschließt, aus nichtleitendem Material hergestellt, so daß die Elektrode nur an der Oberfläche *a* in Aktion tritt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der innere Widerstand so poröser Elektroden ist nicht unerheblich, die Spannungsverluste, welche mit ihrer Verwendung verbunden sind, fallen deshalb stark in die Wagschale. In so porösem Material dringt der Elektrolyt bald bis zur Stelle, wo die Elektrode an den Strom geschlossen ist, dort wird dann Chlor abgeschieden, welches auf der Kontaktschiene schlechtleitende Chloridkrusten erzeugt, die zu weiteren Spannungsverlusten Anlaß geben Die Verwendung von Anoden aus pulverförmigem Material bietet deshalb nur Nachteile, sie ist übrigens nicht neu, sondern wurde schon in älteren Patenten erwähnt.

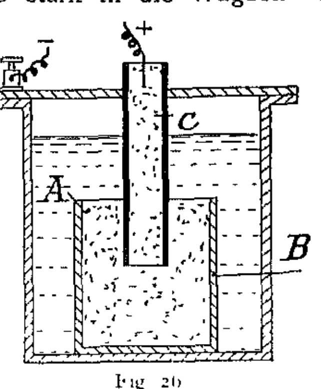


Fig 26

21. D R P. Nr. 73637. Ausgegeben den 23 Februar 1894 **Thomas Craney** in South Bay City (V. St. A). Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. Dezember 1892 ab

Patentanspruch Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen, bei welchem die den einzelnen nebeneinander geschalteten elektrolytischen Zersetzungszellen zuströmenden Elektrizitätsmengen in der Weise geregelt werden, daß dem Salzgehalt des die einzelnen Zellen ununterbrochen durchfließenden Elektrolyten entsprechende Widerstände in die Stromzuleitung für die einzelnen Zellen eingeschaltet werden

Beschreibung: Parallel geschalteten Zellen werden regulierbare Widerstände (Fig. 27) vorgeschaltet, um den Stromdurchgang in jeder Zelle der jeweiligen Salzkonzentration anzupassen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Widerstände wandeln nutzlos elektrische Energie in Wärme um. Ökonomischer und einfacher ist es, die Zellen gleich-

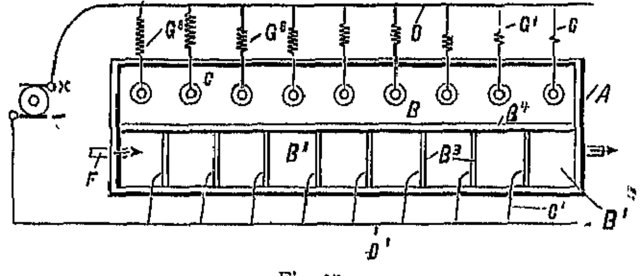


Fig. 27.

mäßig zu speisen, damit Stromdichte und Salzkonzentration überall dieselbe bleibt.

22. D. R. P. Nr. 73651. Ausgegeben den 5. März 1894. **Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning** in Höchst a. M. Elektrolyse von Flüssigkeiten. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. Mai 1893 ab.

Patentanspruch: Elektrolyse von Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß der zwischen den Elektroden eintretende Elektrolyt, eventuell auf der ganzen Breite der Elektrodenflächen, in zwei divergierende, nach der Anode bezw. der Kathode gerichtete Ströme verteilt wird, welche je auf den entgegengesetzten Seiten der Elektroden getrennt abgeführt werden.

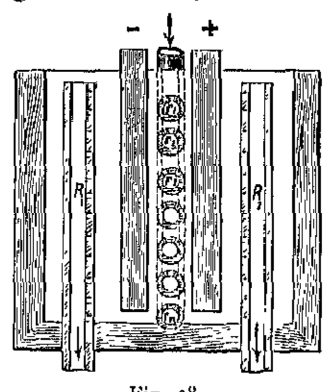


Fig. 28.

Beschreibung: Der Elektrolyt wird in den Zwischenraum zwischen den vertikalen Elektroden derart zugeführt, daß er sich in einer Ebene, die etwa so groß ist wie die Elektrodenfläche, in zwei divergierende, nach der Anode bezw. der Kathode gerichtete Ströme verteilt, welche je auf den entgegengesetzten Seiten der Elektroden getrennt abgeführt werden (Fig. 28).

Die Speiselösung kann durch ein Rohrsystem geführt werden und die Teilung in die beiden entgegengesetzt gerichteten Ströme kann erst beim Austritt aus dem gemeinsamen Rohre erfolgen, oder es wird die Speiselösung von vornherein durch zwei getrennte Rohrsysteme jeder Elektrode besonders zugeführt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die angestrebte Trennung ist nur bei lebhafter Zirkulation durchführbar, bei so großer Durchflußgeschwindigkeit der Speiselösung gewinnt man aber zu arme Laugen.

23. D.R.P. Nr. 73662. Ausgegeben den 10. März 1894. **E. Straub** in Berlin. Verfahren zur Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Juli 1893 ab.

Patentansprüche: 1. Elektrolyse von Lösungen, gekennzeichnet durch die Temperierung (Erwärmen bezw. Abkühlen) des Elektrolyten durch Erwärmung bezw. Abkühlung der Elektroden.

2. Zur Ausführung des durch Anspruch 1 gekennzeichneten Verfahrens:

a) die Anwendung hohler Elektroden oder

b) die Anordnung der Elektroden in der Weise, daß ihre an der Elektrolyse nicht teilnehmende Seite durch Temperiermittel irgendwelcher Art erwärmt bezw. gekühlt wird.

Beschreibung: Die einfache Art der Anordnung ist wohl aus den Ansprüchen unmittelbar verständlich.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Anmelder beabsichtigt, die Heizung einfacher zu gestalten, als es bei der Anordnung eigener Heizvorrichtungen der Fall ist, der Gewinn dürfte kein großer sein. Bei der Chloridelektrolyse kann seine Anordnung wohl nur auf die Heizung der Kathoden beschränkt werden.

24. D.R.P. Nr. 73964. Ausgegeben den 10. März 1894. **Societe Outhenin Chalandre Fils** et Cie in Paris. Elektrolytischer Apparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. August 1893 ab.

Patentanspruch: Ein aus zwei ineinander gesetzten wasserdichten Behältern bestehender elektrolytischer Apparat, gekennzeichnet durch schräg durch den inneren Behälter hindurchgehende, an beiden Enden offene und als Diaphragmen dienende Röhren aus Ton oder einem anderen geeigneten Material, in welchen die Kathoden derart angeordnet sind, daß durch einen sich gegen das Ende der Röhre stützenden Bügel ein Bolzen geht, der mittels eines Hakens in einen Schlitz der Kathode eingreift und so die letztere festhält, während die Anoden zwischen den Diaphragmen in den inneren Behälter hineingehängt sind.

Beschreibung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen Apparat, der hauptsächlich für die Elektrolyse von Chlornatrium behufs gleichzeitiger Gewinnung von Ätznatron und Chlor dient. Dieser Apparat kann natürlich auch bei der elektrolytischen Behandlung jedes anderen Stoffes benutzt werden.

In den vorliegenden Figuren zeigt:

Fig. 29 eine Seitenansicht des Apparates, teilweise im Schnitt;

Fig. 30 stellt denselben im Querschnitt dar;

Fig. 31 ist eine Ansicht von oben mit teilweise entferntem Deckel;

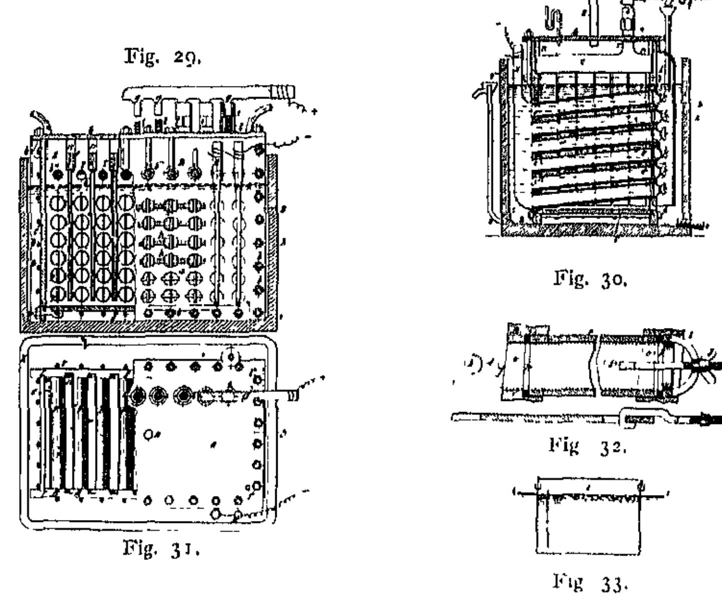


Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33.

Fig. 32 zeigt die Anordnung der zur Verwendung kommenden Röhren;

Fig. 33 veranschaulicht einen Salzbehälter.

Der den eigentlichen Apparat umschließende wasserdichte Kasten K (Fig. 29 und 30) muß aus einem Material hergestellt sein, welches durch die in dem Kasten befindliche Flüssigkeit nicht angegriffen wird, oder er muß durch Bestreichen mit geeignetem Firniß dagegen geschützt werden. Die Abmessungen des Kastens K sind etwas größer als die des inneren Behälters für die Anoden und Kathoden und richten sich im übrigen nach dem Umfang der Fabrikation, welcher auch die Zahl der Apparate bestimmt, welche hintereinander oder parallel geschaltet sein können. Die Kathoden

bestehen aus Metall, z. B. aus Eisen, das durch den Elektrolyten nicht angegriffen wird.

Der innere Behälter besteht, abgesehen von mehreren darin angebrachten Öffnungen, von denen weiter unten die Rede sein wird, aus einem wasserdichten Kasten, dessen Seitenwandungen mittels Metallbolzen befestigt und aus Kautschuk, Glas, Porzellan oder Ton hergestellt sind. Die beiden Seitenplatten *A* und *B* sind mit Durchbohrungen *o* und o^1 (Fig. 32) versehen. Auf den inneren Oberflächen dieser Platten sind Nuten *r* angebracht, welche zur Aufnahme der Wände *C* und *D* und des Bodens *F* dienen (Fig. 31). Außerdem sind in den Platten *A* und *B* Löcher zur Aufnahme von Schraubenbolzen *b* angebracht, mittels deren der Behälter befestigt ist. Die Fugen des letzteren sind mittels Gummi oder dergleichen abgedichtet. Die Befestigung kann auch auf andere Weise erfolgen, doch müssen die Bolzen stets außerhalb des, für die Anoden bestimmten Behälters angeordnet sein. Auch kann man je nach dem Material, aus welchem die Platten *A* und *B* hergestellt sind, dieselben im oberen Teil durch Röhren *T* (Fig. 29) durch welche mit Muttern *b''* versehene Schraubenbolzen gehen, versteifen (Fig. 30). Zwischen den Endflächen jedes Rohres *T* und der Oberfläche der Platten *A* und *B* sind Gummiringe eingefügt, welche die Gase oder die Flüssigkeit im Anodenbehälter verhindern, in das Innere der Röhren *T* (welche auch aus Hartgummi, Porzellan, Glas oder dergleichen bestehen) einzudringen und die Bolzen *b''* anzugreifen. Der ebenfalls aus Hartgummi, Porzellan, Glas usw. hergestellte Deckel *G* schließt den Anodenbehälter mit Hilfe von Gummi oder Mastix hermetisch ab. Das Ganze wird mittels außen liegender Bolzen gehalten, welche unter die vier Wände des Behälters herumgreifen können, oder auch nur um die Wände *A* und *B*, während sie an den Wänden *C* und *D* um die vorderen Bolzen *b b* greifen. Man kann die Bolzen auch in anderer Weise anbringen, immer jedoch außerhalb des Behälters.

Von den in den Platten *A* und *B* angebrachten Öffnungen *o* und o^1 entsprechen sich je zwei gegenüberliegende. Ihre gemeinschaftliche Achse ist wenig gegen die Horizontale geneigt (Fig. 30 und 32). Diese Öffnungen nehmen die aus zylindrischen Porzellanröhren *P* von geeigneter Stärke und Porosität, mit rundem oder flachem Querschnitt, bestehenden Diaphragmen auf, welche an beiden Enden offen sind (Fig. 32).

Jede der porösen Röhren *P* wird in eine der Öffnungen *o* eingeführt, deren Durchmesser um ein Geringes größer ist, als der

der Röhren. Letztere ruhen auf einem weichen Gummiring R^1, der in der Öffnung o^1 der Platte B angebracht ist. Ein zweiter Gummiring R liegt auf dem anderen Ende der Röhre P in der Öffnung o der Platte A. Auf diesen Ring stützt sich ein hufeisenförmiger Bügel, durch dessen Mitte ein mit Haken versehener Bolzen S geht, der in die, im Innern der Röhre P angebrachte Kathode eingreift. Mittels der auf dem Bolzen S befindlichen Flügelmutter wird die ganze Vorrichtung gegen den Lagerhals der Öffnung o^1 angedrückt, um auf diese Weise die Gummiringe leicht zusammenzupressen und so die Enden der Röhren gegen die Wandungen des Behälters abzudichten. Auf diese Weise ist die in dem Behälter für die Anoden enthaltene Flüssigkeit von der in dem äußeren Kasten K befindlichen völlig getrennt. Der elektrische Kontakt ist durch die Porosität der Diaphragmen gesichert. Die Röhren liegen völlig in dem Elektrolyten und können nötigenfalls leicht ausgewechselt werden. Die röhrenförmige Anordnung der Diaphragmen ist von Vorteil für ihre Festigkeit und Dauerhaftigkeit, welche auch durch Vergrößerung ihrer Oberfläche vermehrt werden kann, die es erlaubt, ihnen eine geringere Porosität zu geben, ohne daß der elektrische Widerstand größer wird.

Die Anoden I sind zwischen je zwei Reihen der porösen Röhren angeordnet (Fig. 29) und bestehen aus Stäben oder Platten, welche in einem Kopfstück U aus Blei (Fig. 30) versenkt sind. Das Kopfstück U ruht mit seinen über die Anoden etwas hervorragenden Enden in Aussparungen n der Platten A und B (Fig. 29 und 30). Die Bleistücke U liegen über der Flüssigkeit. Durch Bestreichen mit geeignetem Firniß werden die Kopfstücke gegen die Einwirkung der Gase in dem Anodenbehälter geschützt. Jede Anode ist außen mit einer Vorrichtung zur Stromaufnahme versehen. Dieselbe besteht aus einem kupfernen Schraubenbolzen l, der teilweise in das bleierne Kopfstück U versenkt ist und durch den Deckel G hindurchragt. Gegen den Deckel ist der Bolzen durch einen weichen Gummiring abgedichtet. Um hier absolute Dichtigkeit zu erzielen, wird der Ring durch eine auf den Bolzen l aufgeschraubte Mutter e, deren Gestalt aus Fig. 29 ersichtlich ist, angepreßt. Die Mutter dient zugleich als Klemmschraube, und ein gewisses Spiel zwischen dem Ende des Bolzens und dem oberen Boden der Mutter erlaubt, den Gummiring fest anzupressen. Zur Aufnahme des Stromes läuft jede Mutter e oben in einem Napf aus, der mit Quecksilber gefüllt ist (Fig. 29) und in welchen einer der Ansätze g einer Stange hineintaucht. Letztere empfängt den Strom von der Dynamomaschine

und gibt ihn auf dem Wege des Quecksilbers, der Muttern *e*, der Bolzen *t* an die Anoden ab. Diese Anordnung gestattet, jederzeit die Verbindungsstellen auf ihre Unversehrtheit zu prüfen. Letztere befinden sich alle in einer Reihe auf der entgegengesetzten Seite, wie die Verbindungen der Kathoden mit der Stromquelle. Die Kathoden sind Streifen oder Platten aus Eisen oder dergleichen von geeignetem Querschnitt und mit einem in Fig. 32 punktiert gezeichneten Ausschnitt bei *J* versehen. Dieselben liegen ihrer ganzen Ausdehnung nach parallel mit den Anoden. Ihre Breite ist ein wenig geringer als die lichte Weite der Röhren *P*, in welchen sie frei liegen; in diese werden sie durch die Öffnungen *o* der Platte *A* eingeführt. Die Kathoden greifen mit ihrem gabelförmigen Ende frei um die Bolzen *h*, Fig. 29 und 32. Durch das in der Kathode befindliche kleine Loch *j* wird ein Splint gesteckt, der sich gegen die Außenseite von *B* stützt, wenn man die Schraube *S* anzieht, um die Diaphragmen zu befestigen. Der Hakenbolzen *S* greift in einen Schlitz *S'* der Kathode ein. Auf diese Weise wird der ganze Druck auf die Platte *B* übertragen. Jede Kathode kann leicht ausgewechselt werden

Die Verbindung der Kathoden mit dem entsprechenden Pol der Dynamomaschine erfolgt vermittels der Schraubenspindeln *h*, welche vor der Platte *B* gegenüber den horizontalen Reihen der Röhren *P* parallel angeordnet sind. Jede dieser Spindeln ist mit einer Anzahl von aufgeschraubten Ringen und Muttern versehen, und zwar entspricht die Zahl derselben der Zahl der der betreffenden Spindel gegenüberliegenden Kathoden Die Ringe und Muttern werden so aufgeschraubt, daß zwischen denselben und der Kathode ein genügender Zwischenraum bleibt, um die Kathoden in der beschriebenen Weise einführen zu können Erst nachdem die Kathoden befestigt sind, preßt man die Muttern und Ringe gegen das gabelförmige Ende der Kathoden (Fig 29). Alle horizontalen Spindeln *h* sind mit einem gemeinschaftlichen Konduktor verbunden, der an den entsprechenden Pol der Dynamomaschine angeschlossen ist.

Man kann die Anordnung auch so treffen, daß man die Kathoden einer horizontalen oder einer vertikalen Reihe aus einem Stück herstellt, derart, daß sie mit ihrem durch die Platte *B* hindurchragenden Ende durch ein Stück verbunden sind, dessen aus der Flüssigkeit herausragendes Ende *M* mit dem entsprechenden Pol der Dynamomaschine verbunden ist. Jede auf diese Weise verbundene Kathodenreihe gleicht so einem Kamm, dessen Zinken durch die in den Röhren *P* liegenden Kathoden gebildet werden

(Fig. 29 und 30). Wenn die Kathoden aus einem Stück hergestellt werden, so werden sie durch die Öffnung o^1 der Platte *B* eingeführt. Hierbei werden die Löcher *j* mit den Splinten überflüssig, da die Kathoden sich mit dem erweiterten Verbindungsstück gegen die Platte *B* stützen, wenn die Schrauben *S* angezogen werden; diese sind dann in derselben Weise wie im ersten Falle angeordnet. In beiden Fällen bildet die Anordnung der Anoden und Kathoden ein Ganzes, das aus dem äußeren Kasten *K* zwecks Reinigung usw. herausgenommen werden kann.

Durch den Deckel *G* geht das Gasabführungsrohr *H*. Auch kann ein Thermometer, ein Manometer, ein Flüssigkeitsstandanzeiger usw. angebracht werden.

Um in dem Elektrolyten stets einen bestimmten Konzentrationsgrad zu erhalten, läßt man denselben durch einen aus Glas, Porzellan oder dergleichen verfertigten Salzbehälter (Fig. 33) in der Richtung der Pfeile hindurchfließen.

Dieser Behälter ist durch eine vertikale, bis zu einem durchlöcherten zweiten Boden herabreichende Scheidewand in zwei ungleiche Abteilungen zerlegt und durch einen mittels Wasser abgedichteten Deckel hermetisch verschlossen. Die Flüssigkeit tritt durch das Rohr 1 ein und fließt durch das Rohr 2, nachdem sie den Raum *a* passiert hat, in welchem sie ihren Salzgehalt vermehrt, in den Anodenbehälter weiter. Um eine Ansammlung von Gasen in dem freien Raum des Behälters zu verhindern, steht derselbe mit dem Rohr *H* in Verbindung.

In folgendem soll die Wirkungsweise des Apparates bei der Elektrolyse von Chlornatrium beschrieben werden.

Zerlegt man dieses Salz auf elektrischem Wege, so erhält man. 1. eine Lösung von reinem Ätznatron, welche frei von Chlornatrium ist; 2. Chlor, Chlorverbindungen und Sauerstoff, welche zur Herstellung von Chlorkalk dienen. Der Kasten *K* und der Anodenbehälter werden bis zu gleicher Höhe gefüllt, und zwar der letztere mit einer gesättigten Salzlösung so weit, daß die röhrenförmigen Diaphragmen bedeckt sind, ohne daß jedoch die Kopfstücke der Kohlenanoden von der Flüssigkeit bespült werden. Der Kasten *K* wird mit gewöhnlichem Wasser gefüllt, dem, um den Widerstand bei Beginn zu vermindern, etwas Natron zugesetzt werden kann. Schließt man jetzt den Strom, so geht die Zerlegung des Salzes in seine Elemente sofort vor sich. An den Kathoden entwickelt sich Wasserstoff unter Bildung von Ätznatron. Wenn die Natronlösung den gewünschten Grad erreicht hat, wird sie

durch das Rohr x abgelassen und gewöhnliches Wasser durch eingeführt (Fig. 30). Die geneigte Lage der Diaphragmen erleicht die Entwicklung des Wasserstoffs, welche fast ausschließlich a der Seite der Platte A vor sich geht. Um den Wasserstoff nötige falls zu sammeln, ist an der Platte A eine in die Flüssigkeit hinei tauchende Scheidewand R (Fig. 30) befestigt, welche über alle Roh öffnungen o reicht. Diese Scheidewand bildet mit der Platte A g wissermaßen eine Kammer, aus welcher das Gas auf irgend ei Weise entfernt werden kann.

An den Anoden entwickelt sich Sauerstoff aus dem Wass und Chlor aus dem Salz. Diese Gase entweichen durch das Rohr nach einem Absorptionsbecken, welches Kalkhydrat in Pulverfor oder Kalkmilch für die Herstellung von unterchlorigsaurem Kal enthält. Die Entwicklung bleibt gleichmäßig, wenn man den Gra der Konzentration im Elektrolyten konstant erhält. Ebenso mu man den Stand der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit wieder auf di richtige Höhe bringen.

Die Hauptvorteile des vorliegenden Apparates liegen dari daß man Elektroden von großer Oberfläche bei großer Raum ersparnis hat, daß die einzelnen Teile leicht ausgewechselt un repariert werden können, und daß eine völlige Trennung der Ele mente erfolgt.

Ausübung. Das Verfahren wird von der Società Volta aus geübt und steht gegenwärtig in einer größeren Anlage in Bus (Italien) in Verwendung. Näheres darüber im II. Teil.

25. D. R. P. Nr. 75033. Ausgegeben den 27. Juni 1894. **Emil Andreoli** in London. Elektrolytischer Apparat. — Patentier im Deutschen Reiche vom 20. Juni 1893 ab.

Patentanspruch: Ein elektrolytischer Apparat, bei welchen die Zellen gleichen Zeichens je an einem Ende unten und am ent gegengesetzten Ende oben mit einer gemeinschaftlichen Verteilungs kammer in Verbindung stehen, je die beiden Verteilungskammern der Zellen gleichen Zeichens unter sich durch eine Pumpe ver bunden sind, und je die obere Kammer mit einer Ableitung für das in den Zellen entsprechenden Zeichens entwickelte Gas, sowie mit einer Ableitung für die Flüssigkeit, je die untere Kammer da- gegen mit einer Zuleitung für die Flüssigkeit versehen ist.

Beschreibung: Die Zelle ist der Länge nach durch vertikale Scheidewände in Anodenkammern P und Kathodenkammern N ge- teilt. Je zwei parallele Querwände bilden an den beiden Enden

Kammern (Fig. 34), die ihrerseits durch je eine horizontale Scheidewand in eine kleinere untere (F, F^1) und eine größere obere (G, G^1) Abteilung getrennt werden.

Mit den zwischen den Längsscheidewänden in abwechselnder Folge nebeneinander liegenden Anoden- und Kathodenzellen P und N stehen nur je der obere Querraum der einen und der untere Querraum der gegenüberliegenden Seite in Verbindung. Jede Querkammer ist mit Zu- und Ablauf versehen. So fließt die Speiselösung durch G^1 in die Kathodenräume N, von diesen in die untere Kammer F (oder umgekehrt), ebenso von G durch die Anodenräume P in die untere Kammer F^1 und wird von da abgeführt.

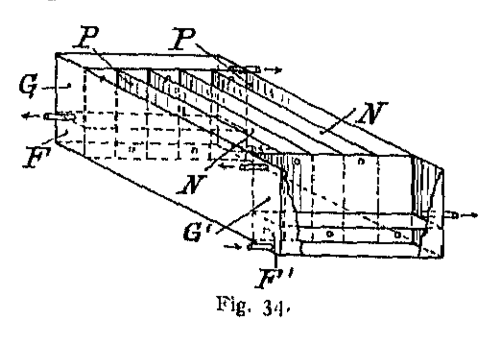


Fig. 34.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Eine Rohrverbindung ist ebenso einfach, die Zirkulation ist aber dann leichter zu kontrollieren.

26. D. R. P. Nr. 75917. Ausgegeben den 2. Juli 1894. **Thomas Craney** in Bay City (Michigan). Elektrolytischer Apparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. Mai 1893 ab.

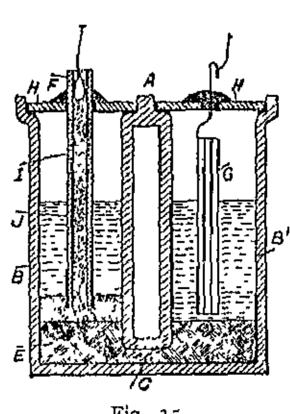


Fig. 35.

Patentansprüche: 1. Elektrolytischer Apparat mit getrennten Abteilungen für Anode und Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmige Anodenstoff, in welchem die mit dem gleichen Stoff gefüllte Anodenröhre mit der unteren Mündung nach Art der durch Patent Nr. 71674 geschützten Anode eingebettet ist, den von der durchlässigen Masse der elektrolytischen Scheidewand gebildeten Boden vollständig und unmittelbar bedeckt, so daß der lockere Anodenstoff eine Trennungsschicht zwischen beiden Abteilungen des Apparates bildet.

2. Eine Ausführungsform des unter 1 geschützten Apparates, bei welcher die Anodenröhre in dem oberen Teil mit Durch-

bohrungen behufs Abführung der in der Anode entwickelten Gase versehen ist.

Beschreibung: Eine Zelle wird durch eine nicht bis auf den Boden reichende Trennungswand in einen Anodenraum und einen Kathodenraum geteilt. Der Boden des Gefäßes wird bis über den unteren Rand der Trennungswand mit porösem Material gefüllt, das als Diaphragmamasse dient. Die Anode wird nach Art des D. R. P. 71674 (Seite 42) angeordnet, es entfällt aber diesmal das undurchlässige Gefäß *B*. Die Anodenmasse wird vielmehr direkt auf der porösen Bodenschicht ausgebreitet, damit sie eine besonders große wirksame Oberfläche darbietet.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Zellenwiderstand wird geringer, alle anderen Bedenken bleiben aber bestehen.

27. D. R. P. Nr. 75930. Ausgegeben den 21. Juni 1894. **A. Coehn** in Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen — Patentiert im Deutschen Reiche vom 14. Juli 1893 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und den Halogenen, gekennzeichnet durch die Anwendung einer wasserstoffaufnehmenden, aus Metall bestehenden Kathode, um dieselbe darauf in Primär- oder Sekundärbatterien zur Stromerzeugung zu verwenden.

Beschreibung: Als Wasserstoff okkludierendes Metall wird Blei genannt, das nach der Elektrolyse etwa in Schwefelsäure mit einer Anode aus Kohle oder dergleichen zu einem galvanischen Element verbunden werden soll.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Anmelder übersieht, daß die Elektrolyse mit Bleikathoden hohen Spannungsaufwand bedingt. Ganz abgesehen davon, daß ein stetes Auswechseln der Elektroden undurchführbar ist, daß dabei Säure und Alkali verloren geht, die Haltbarkeit der Apparatur leidet usw., ist schon deshalb ein nennenswerter Gewinn auch vom rein theoretischen Standpunkte nicht zu erwarten.

28. D. R. P. Nr. 76047. Ausgegeben den 7. Juli 1894. **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widneß (Lancaster) und **Thomas Bird** in Cressington b. Liverpool (Lancaster, England). Elektrolyse von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 29. September 1893 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen in der Weise, daß man den Kathodenraum, welcher von dem mit dem Elektrolyten erfüllten Anodenraum durch ein Diaphragma und eine an letzteres dicht anliegende oder mit ihr verbundene, durchbrochene Kathode getrennt ist, vom Elektrolyten frei hält, wobei das sich an der Kathode ansetzende Kathion durch Dampf, feuchte Luft oder solche Gase oder zerstäubtes Wasser von ihr abgelöst werden kann.

Beschreibung: Vorliegende Erfindung betrifft die elektrolytische Zersetzung von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen, Nitraten und anderen Salzen und bezweckt eine möglichst vollkommene Trennung der Ionen voneinander und vom Elektrolyten, ferner eine Erhöhung der Reinheit der zu erhaltenden Produkte und die Ermöglichung einer wirksameren und geeigneteren Anordnung der zur Zerlegung dienenden Vorrichtungen.

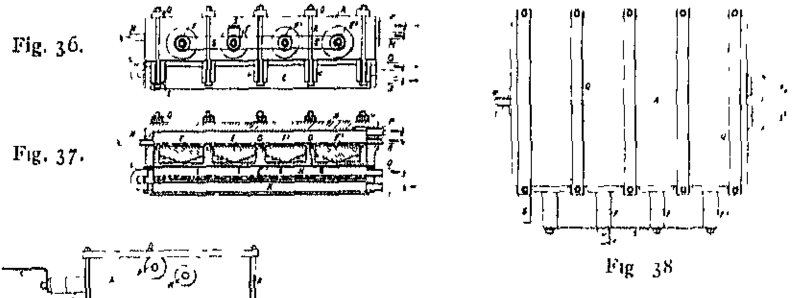


Fig. 36.

Fig. 37.

Fig 38

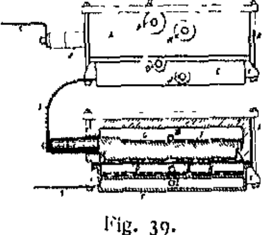


Fig. 39.

In den vorliegenden Abbildungen stellt Fig. 36 die Seitenansicht einer der Erfindung gemäß angeordneten Vorrichtung dar; Fig. 37 ist ein dazugehöriger senkrechter Längenschnitt, Fig. 38 die Draufsicht, Fig. 39 zeigt teilweise im Querschnitt, teilweise in der Endansicht zwei zu einer Gruppe vereinigte Vorrichtungen.

Zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali oder einer Verbindung des letzteren mit Hilfe der vorliegenden Erfindung dienen Vorrichtungen, welche aus einer Zelle oder einem Behälter bestehen, der ein poröses Diaphragma enthält, auf dessen einer Seite, nebengeordnet oder mit demselben verbunden, die Kathode aus feinem Drahtgewebe oder gelochtem Metall sich befindet, während die Anode und die zu zersetzende Lösung — z. B. Kochsalzlösung — sich auf der anderen Seite des Diaphragmas befinden. Diejenige

Abteilung der Zelle, in welcher die Kathode untergebracht ist, enthält keine Flüssigkeit mit Ausnahme jener geringen Mengen, welche durch das Diaphragma dringen oder als Dampf, Sprühregen und dergleichen zu dem Zwecke eingeführt werden, um die an der Kathodenfläche haftenden Teilchen des Kathions (des Natrons oder der entstandenen Verbindung des letzteren) zu entfernen, wobei die hierdurch entstehende Lösung aus der betreffenden Zellenabteilung entweder beständig oder nur von Zeit zu Zeit abgezogen wird.

Bei der in den Figuren dargestellten Vorrichtung ist *A C* eine zweiteilige Zelle oder ein Behälter, welcher das poröse Diaphragma *D* enthält, dessen der Anode entgegengesetzte Seite mit der aus feinem Drahtgewebe bestehenden Kathode *E* verbunden bezw. vereinigt ist. $F F^1 F^2 F^3$ ist die aus mehreren Teilen bestehende Kohlenanode und *G* die zu zerlegende Flüssigkeit, z. B. eine Kochsalzlösung. Der Teilraum *H* unter der Kathode *E* ist nicht von dieser Flüssigkeit erfüllt, sondern enthält Dampf, welcher durch die Rohrleitung *J*, den Bodenraum *K* und das Bogenrohr *L* zugeführt wird. *M* ist das Zuführungsrohr für die Soole oder andere zu zerlegende Lösung, *N* das Ausflußrohr für den ganz oder teilweise erschöpften Elektrolyten, *O* das Ausflußrohr für die das Kathion (das Ätznatron oder die entsstandene Verbindung des letzteren) enthaltende Lösung aus dem Kathodenraum, *P* das Abzugsrohr für das sich im Anodenraum entwickelnde Chlor- oder andere Gas. Die Leisten *Q* und Bolzen *R* dienen zur Befestigung des Zellen- oder Behälteroberteiles am Unterteile. Ersterer wird vorteilhaft aus Steingut oder ähnlichem Material hergestellt, letzterer aus Metall in einem Stück gegossen und mit Ansätzen *r* zum Festhalten der Köpfe der Bolzen *R* versehen. *S* sind die Leitungen für den elektrischen Strom.

Während der Zersetzung des Elektrolyten *G* wird das Kathion (Ätznatron oder die entstandene Verbindung des letzteren) beständig durch den von den Rohren *J* und *L* zugeführten und an der Kathode *E* kondensierten Dampf von dieser abgespült. Die hierbei entstehende Lösung läuft durch das Rohr *O* ab.

Die von dem den Bodenraum *K* durchströmenden Dampf bewirkte Erhitzung des Bodens des mittleren oder Kathodenraumes *H* beschleunigt nicht nur die Wirksamkeit der Vorrichtung, sondern bewirkt überdies die Verdampfung der sich auf diesem Boden sammelnden Flüssigkeit. Der sich hierbei entwickelnde Dampf kondensiert sich wieder an der die Unterseite des Bodens der obersten

Kammer bildenden Kathode und dient zur Lösung und Wegwaschung des sich an ihr bildenden Kathions. Die Dampfzuleitung kann entweder beständig offen gehalten oder nur von Zeit zu Zeit geöffnet werden. Der Bodenraum *K* muß nicht notwendigerweise mit dem Kathodenraum *H* in Verbindung stehen, sondern es könnten statt des Bogenrohres *L* zwei Leitungen angeordnet sein, von denen die eine als Ableitungsrohr aus dem Bodenraum *K*, die andere als Zuleitungsrohr zu dem Kathodenraum *H* dient. Mit dem durch den Auslaß *P* entweichenden Chlor- oder anderen Gase wird in bekannter und üblicher Weise verfahren.

Statt des Dampfes kann man sich zur Beseitigung des Kathions von der Kathode auch des Wassers bedienen, welches strahlenförmig durch Mundstücke eingespritzt oder als Sprühregen eingeführt wird, wobei die Ansammlung von Flüssigkeit im Kathodenraum *H* hintangehalten werden muß. Oder man kann, wenn es vorteilhaft erscheinen sollte, Dampf und Wasser gleichzeitig zur Beseitigung des Kathions benutzen.

Es ist einleuchtend, daß die Gestalt der Zelle beliebig gewählt werden kann und daß die Kathode, statt wie im dargestellten Falle wagerecht zu liegen, auch senkrecht oder in geneigter Lage angeordnet sein könnte. Die Zelle kann auch eine zylindrische Form besitzen, in welchem Falle die Kathode das Diaphragma ringförmig umgibt. Die in den Figuren dargestellte Form ist aber immerhin als die vorteilhafteste zu betrachten, da flache Gefäße nicht nur eine ausgedehntere Arbeitsfläche bieten, sondern mit geringen Zwischenräumen übereinander angeordnet werden können, so daß sie verhältnismäßig wenig Raum beanspruchen.

Wenn die Zelle senkrecht geteilt ist, so wird das Diaphragma zweckmäßig von oben nach unten an Dicke zunehmen oder an Porosität abnehmen, damit die Wirkung des hydrostatischen Druckes ausgeglichen werde und die Durchlässigkeit überall die gleiche sei.

Statt Dampf oder Wasser kann ein Gas, wie etwa feuchte Luft, in dem Kathodenraum *H* zur Beseitigung des Kathions von der Kathode *E* in Wirksamkeit treten. Wenn die Gewinnung eines Karbonats (Alkalikarbonats) beabsichtigt ist, so wird man feuchtes Kohlensäuregas in den Raum *H* einleiten. Wenn die den elektrischen Strom liefernde Dynamo von einer mittels Verbrennung angetriebenen Maschine in Bewegung gesetzt wird, kann man die auf den Niederschlag an der Kathode *E* wirkende Kohlensäure den von der Maschine abgegebenen Verbrennungsprodukten entnehmen. Sind mehrere Zellen zu einer Gruppe vereinigt, so kann man die

von der Maschine abziehenden Gase durch die untersten Räume K leiten, damit sie den Boden des mittleren (Kathoden-) Raumes erwärmen, während eine bestimmte Menge dieser Gase in diesen mittleren Raum H selbst eingeleitet wird, wenn die Gewinnung von Karbonat beabsichtigt ist.

Soll statt des Karbonats Bikarbonat (Alkalibikarbonat) dargestellt werden, so kann die Erhitzung des Apparates unterbleiben, wobei die Menge des in den Kathodenraum H eingeleiteten Kohlensäuregases entsprechend geregelt werden muß.

Ausübung: Die hier beschriebene horizontale Anordnung scheint keine Verwendung gefunden zu haben. In vertikaler Anordnung wird die Zelle noch in weiteren Patenten näher beschrieben und durchgebildet. Über die Ausführungsformen und die Anwendung siehe II. Teil.

20. D. R. P. Nr. 77349. Ausgegeben den 27. September 1894. **Thomas Craney** in Bay City (Michigan). Reguliervorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten — Patentiert im Deutschen Reiche vom 9 Mai 1893 ab.

Patentansprüche 1 Reguliervorrichtung für den Ablauf der Zersetzungsprodukte aus elektrolytischen Apparaten, gekennzeichnet durch ein an einem Wagebalken aufgehängtes, auf ein bestimmtes Gewicht eingestelltes und in der biegsamen Überlaufleitung OPR eingeschaltetes Wagegefäß, welches entsprechend dem spezifischen Gewicht der ablaufenden Flüssigkeit sich hebt oder senkt und dadurch die Überlaufleitung unterbricht oder in Tätigkeit setzt

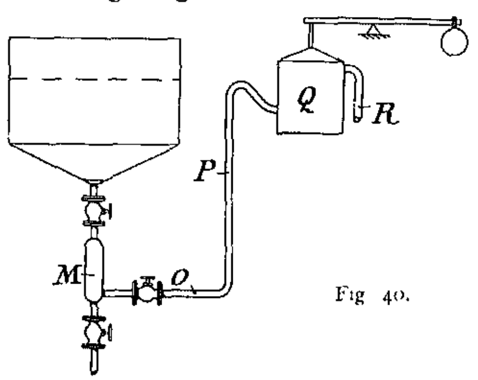


Fig 40.

2 Eine Ausführungsform der unter 1 geschützten Vorrichtung, gekennzeichnet durch Einschaltung eines Absatzgefäßes in die Überlaufleitung.

Beschreibung. Aus der Zelle fließt die Kathodenlauge durch ein biegsames Rohr in ein Überlaufgefäß R (Fig. 40) über, das auf einem Wagebalken aufgehängt und für eine Flüssigkeitsfüllung von bestimmtem spezifischen Gewicht austariert ist. Ist die Lauge,

den Zellen kommt, spezifisch schwerer, so senkt sich
nd der Ablauf wird in Tätigkeit gesetzt, ist die Lösung
ichter, so wird das Gefäß gehoben und der Ablauf wird
erbrochen. *M* ist ein Absatzgefäß für Schlamm usw.
ɔung: unbekannt.
ssion: Automatisch kann diese Vorrichtung nur dann
funktionieren, wenn man stets bei gleicher Temperatur
Speiselösungen von konstantem spezifischen Gewicht
Zwei Bedingungen, die schwerlich technisch erfüllt
ıen.

Nr. 78146. Ausgegeben den 19. November 1894. **F. Bell**
ıffhausen. Vorrichtung zur kontinuierlichen
ıg elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungs-
:e. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 31. Ok-
93 ab.

anspruch: Eine Vorrichtung zur kontinuierlichen
cher elektrolytischer Flüssigkeitszersetzungsapparate,
die Elektroden durch eine Zwischenwand voneinander
darin bestehend, daß diese Scheidewand selbst oder
m kapillaren Gewebe oder einer ebensolchen Masse
Verlängerung derselben nach oben mit ihrem umge-
de in ein über den Zersetzungsraum gelegenes, mit
t oder einer anderen zweckdienlichen Flüssigkeit durch
· und dessen nach aufwärts gebogene Verlängerung
fäß eintaucht, aus welchem dieselbe das Elektrolyt
Ersatzflüssigkeit ansaugt und bei entsprechender Re-
Flüssigkeitsstandes im Gefäß den Elektroden unter
n Kapillarität und Schwere in dem Maße zuführt, als
sche Apparat Flüssigkeit zersetzt.
:ibung: Das zylindrische Zersetzungsgefäß bildet die
, eine zweite, gleichfalls zylindrische Elektrode, wird
lazu im Inneren isoliert angeordnet, zwischen beiden
d konzentrisch zu ihnen wird ein Asbestschlauch ein-
e Zwischenräume zwischen den Elektroden und dem
len beiderseits (!) mit Stahlspänen ausgefüllt. Der
Asbestgewebe ragt aus der Zelle oben heraus, wird
ren Ende nach außen umgekrempt und diese Krempe
iefäß, in welchem sich die Speiselösung befindet, die
wirkung des Schlauches in das Zersetzungsgefäß ge-

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Vorschlag, die Zellen durch Kapillarwirkung von Dochten zu speisen, tritt in der Patentliteratur noch mehrmals auf. Abgesehen davon, daß solche Speisung ganz unkontrollierbar ist, empfiehlt sie sich nicht, weil viel festes Salz dabei ausblüht, auch in den Kapillaren auskristallisiert usw.

31. D.R.P. Nr. 78539. Ausgegeben den 15. Dezember 1894. **Thomas Craney** in Bay City. Apparat zur elektrolytischen Zersetzung von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. Mai 1893 ab. (Zusatz zum D.R.P. 73637.)

Patentansprüche: 1. Bei einem elektrolytischen Apparat für das durch Patent Nr. 73637 geschützte Verfahren die Anordnung, daß alle Zellen unten durch einen Boden aus durchlässiger Masse verbunden sind, wobei die Zellenzwischenwände mit ihrem unteren Rand dergestalt abwechselnd in den durchlässigen Boden hineinragen oder über demselben liegen, daß die Flüssigkeit in den einzelnen Zellen sich unabhängig von der Durchlässigkeit des Bodens abwechselnd auf- und niederbewegt.

2. Bei dem unter 1 angegebenen elektrolytischen Apparat die Anordnung glockenförmiger Zellen, die für den Zweck der Verbindung aller Zellen miteinander unten mit Aussparungen versehen sind.

Beschreibung. Anoden der Konstruktion des D.R.P. 71074 werden auf einer porösen Lage aus Ton, Sand, Glas, Asbest oder dergleichen, die auf den Zellenboden gestreut ist, angeordnet und mit unten offenen Glocken aus Steinzeug oder anderem entsprechenden Material (die mit Abzugsrohr für das Chlor versehen sind) derart bedeckt, daß die Anodenzuführung durch den Glockenhals reicht. Zwischen den einzelnen Glocken werden vertikale Scheidewände angeordnet, welche das Bad in mehrere Zellen teilt, sie reichen abwechselnd bis in die Diaphragmenschicht oder enden unter dem Niveau der Flüssigkeit, so daß der Elektrolyt gezwungen wird, im Schlangenwege bald über die Scheidewand, bald unter dieselbe zu fließen (Fig. 41). Die Scheidewände können gleichzeitig die Kathoden bilden.



Fig. 41.

Es wird noch eine zweite Anordnung beschrieben, in der das Badgefäß der Länge nach durch eine Trennungswand in zwei große Abteilungen geschieden wird, von denen die eine alle Anoden ent-

hält und die zweite wiederum durch (Quer-)Scheidewände in Unterabteilungen zerlegt ist.

Die Trennungswand reicht nicht bis ganz auf den Filterboden, die Querabteilungen sind wieder so angeordnet, daß der Elektrolyt der Reihe nach durch alle Kathodenkammern fließen muß.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das beschriebene Verfahren ist interessant, weil es sich dem Glockenverfahren bereits nähert. Leider ist die Anordnung der Zirkulation selbst in der zweiten Modifikation nicht sehr glücklich.

Die bereits im D. R. P. Nr. 73637 vorgeschlagenen Pulverdiaphragmen sollen hier wieder verwendet werden.

32. D. R. P. Nr. 79658. Ausgegeben den 9. Februar 1895. **Thomas Craney** in Bay City (County of Bay, State of Michigan). Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. Mai 1894 ab.

Patentanspruch: Elektrolytischer Zersetzungsapparat, bei welchem die aus einem Drahtgeflecht oder dergleichen bestehende, in Form eines flachen Behälters ausgeführte Kathode ein wesentlich ebenso gestaltetes Diaphragma und das auf letzterem ruhende, als Anode dienende Kohlenpulver trägt, dem der Strom nach der durch Patent Nr. 71674 geschützten Art zugeführt werden kann.

Beschreibung: In einem rechteckigen Gefäß wird eine horizontale etwa schalenförmige Kathode (siehe Figur zum Brit. Pat. 9940 vom Jahre 1894) aus Drahtgewebe angeordnet, sie trägt ein Diaphragma aus Asbest oder aus Asbestfasern oder aus Pulvern, Sand usw., auf welchem das als Anode dienende Kohlepulver unmittelbar aufgelagert ist. Die Stromzuführung zu den Anoden ist dieselbe wie früher (siehe D. R. P. 71674, Seite 42). Anoden- und Kathodenraum besitzen getrennten Zu- und Ablauf (O, O resp. R, R^1). Die Lösung fließt durch mehrere Anoden- oder Kathodenräume hintereinander.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Konstruktiv ist diese Zelle weit besser durchgebildet wie die früheren desselben Erfinders. Leider ist ein erfolgreiches Arbeiten in derselben durch die unzweckgemäße Zirkulation sowie durch die unglückliche Anordnung der Anoden vereitelt worden.

33. D.R.P.Nr.80735. Ausgegeben am 26. März 1895. **Dr. C. Hoepfner** in Gießen. Elektrolytische Erzeugung von Chlor. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. November 1891 ab.

Patentansprüche: 1. In weiterer Ausbildung des durch Patent Nr. 30222 geschützten Verfahrens die elektrolytische Zerlegung von Salzsäure oder Chloriden unter Anwendung von Kupferchlorid in der Kathodenlauge, wobei eine Reduktion zu Kupferchlorür erfolgt, welches in Lösung bleibt, entsprechend der Lösungsfähigkeit der vorhandenen Salzsäure und Chloride, verbunden mit der Regenerierung bezw. Umwandlung dieses erzeugten gelösten Kupferchlorürs zu Kupferchlorid durch Einwirkung von Luft oder Sauerstoff in Gegenwart von Säure, um so einen Kreisprozeß zu ermöglichen.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1 zur Herstellung von Jod oder Brom in der Weise, daß man bei dem Verfahren nach Anspruch 1 die in Anspruch 1 genannte Salzsäure bezw. Chloride durch die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen ganz oder teilweise ersetzt

Beschreibung: Zur Beseitigung der kathodischen Polarisation wird, wie im Patent 30222 (Seite 15), ein kathodischer Depolarisator angewandt, als Depolarisator soll diesmal eine Kupferchloridlösung dienen Es entsteht an der Kathode Kupferchlorür, das in der starken Kochsalzlösung (auch in der alkalischen?) in komplexer Form gelöst bleiben soll. Außerhalb der Zelle wird es durch einen Luftstrom wieder oxydiert, in die Zelle zurückgeführt usw.

Ausübung unbekannt.

Diskussion. siehe Diskussion 3, Seite 10

34 D.R.P Nr. 81702. Ausgegeben den 14. Juni 1895 **Hermann Thofehrn** in Paris Elektrolytischer Apparat — Patentiert im Deutschen Reiche vom 4. Februar 1894 ab

Patentanspruch Elektrolytischer Apparat, gekennzeichnet durch Anordnung eines, zwischen den übereinander liegenden Anoden und Kathoden eingeschalteten Schirmes, welcher einen Teil der an der unteren Elektrode entwickelten Gase zur direkten Ableitung abfängt, zur Regelung des Mischungsverhältnisses der an der Anode und der Kathode sich bildenden Gase

Beschreibung. erübrigt sich.

Ausübung. unbekannt.

Diskussion: Es wird nicht angegeben, für welche Art der Elektrolyse die Zellen dienen sollen. Der Zweck der getroffenen Anordnung ist schwer zu erraten.

35. D. R. P. Nr. 81 893. Ausgegeben den 25. Juni 1895. **Paul Léon Hulin** in Modane (Savoyen). Elektrolyse von Salzen unter Anwendung von Filterelektroden. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. Dezember 1893 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Elektrolyse von Salzen, darin bestehend, daß man den Elektrolyt gegen eine Seite einer porösen Elektrode drückt oder sich drücken läßt, welche aus einem einheitlichen, gleichzeitig leitenden und filtrierenden Körper besteht, derart, daß die zu gewinnenden flüssigen oder gelösten Produkte durch die Poren dieser Elektrode hindurch auf die andere Seite dieser Elektrode gelangen, welches Verfahren für Anoden oder Kathoden oder für beide anwendbar ist.

Beschreibung: Die Elektroden bilden vertikale Seitenflächen der Zelle und sind porös. Die Speiselösung wird in der Mitte eingeführt, die Lösung dringt durch die Filterelektroden und tritt an den Außenseiten aus.

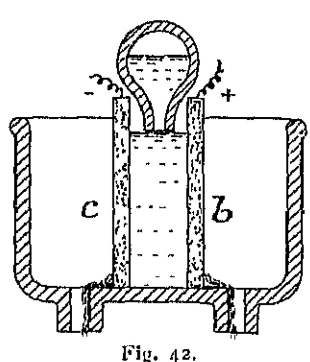


Fig. 42.

Ausübung: Das Verfahren wurde probeweise in Mondane angewendet, aber bald aufgelassen.

Diskussion: Die Idee, den Elektrolyten im Gegenstrome durch die Elektrode zu führen, um der Ionenwanderung entgegenzutreten, ist durchaus richtig und originell, sie ist fast gleichzeitig von Hulin und von Hargreaves und Bird, wahrscheinlich unabhängig voneinander, verfolgt worden. In ihrer Ausführung waren die letztgenannten Erfinder viel glücklicher, die Zelle Hulins weist manche Mängel auf. Es ist ja unzweckmäßig, den Elektrolyten auch der Anode entgegenzuführen oder gar durch die Anode hindurchtreten zu lassen, die Anwendung poröser Elektroden bringt zu viel Unzuträglichkeiten mit sich, von denen einige bereits S. 43 gestreift wurden. In vorliegender Anordnung dürfte die Haltbarkeit der Elektrodenwände viel zu wünschen übrig lassen. Es ist viel vorteilhafter, kompakte Elektroden mit nichtleitenden Diaphragmen zu Filterelektroden zu verbinden.

36. D. R. P. Nr. 83 527. Ausgegeben den 3. Oktober 1895. **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widnes (Lancaster) und **Thomas Bird** in Cressington bei Liverpool (England). Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten

Elektrolyse von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Dezember 1893 ab. (Zusatz zum Patente Nr. 76047 vom 29. September 1893.)

Patentansprüche: 1. Zur Ausführung des durch Patent Nr. 76047 geschützten Verfahrens eine den Elektrolyten enthaltende Zelle, in welche die eine Elektrode eintaucht, während zwei freiliegende, gleichartige Elektroden der entgegengesetzten Polarität den Elektrolyten nach außen in der durch das Hauptpatent geschützten Weise begrenzen.

2. Die Vereinigung mehrerer Zellen der durch Anspruch 1 geschützten Art zu einem elektrolytischen Apparat in der Weise, daß zwischen den einzelnen Zellen, eventuell auch vor der ersten und hinter der letzten Zelle, Sammelkammern *D* angeordnet sind, in welche das an den parallelen, freiliegenden gleichartigen Elektroden sich bildende bezw. abscheidende Produkt übertritt.

Beschreibung. Nach dem durch D.R.P. Nr. 76047 geschützten Verfahren werden Salzlösungen in der Weise elektrolysiert, daß man denjenigen Raum, welcher von dem mit dem Elektrolyten erfüllten Anodenraum durch ein Diaphragma und eine an letzterem dicht anliegende oder mit ihm verbundene durchbrochene Kathode getrennt ist, vom Elektrolyten freihält, wobei das sich an der Kathode ansetzende Kathion durch Dampf, feuchte Luft oder solche Gase oder zerstaubtes Wasser von ihr abgelöst werden kann.

Vorliegende Erfindung betrifft nun elektrolytische Apparate, welche zur Zersetzung von Chloriden, Jodiden, Bromiden, Nitraten und anderen Salzen entsprechend dem Verfahren des Hauptpatents bestimmt sind, und hat den Zweck, die Herstellung bezw. Konstruktion solcher Apparate zu verbilligen, die Ausführung des genannten Verfahrens bequemer und vorteilhafter zu gestalten und den Apparaten selbst eine gedrängte massive Anordnung zu geben. Es ist zu bemerken, daß zur Ausführung des Verfahrens des Hauptpatents bereits Elektroden vorgeschlagen sind (s. Patent Nr. 81803), welche aus einem einheitlichen, gleichzeitig leitenden und filtrierenden Körper bestehen, während bei vorliegender Erfindung, wie aus nachstehender Beschreibung erkenntlich ist, die freiliegenden Elektroden mit dem Diaphragma allerdings dicht vereinigt sind, aber immerhin noch von diesem unterschieden werden können. Ein dementsprechend eingerichteter elektrolytischer Apparat ist durch Fig. 43 im senkrechten, durch Fig. 44 im wagerechten Schnitt nach *x*-*x* der Fig. 43 veranschaulicht.

Der neue elektrolytische Apparat ist senkrecht angeordnet und enthält eine Anzahl in den Elektrolyten eingetauchter Elektroden A — Anoden oder Kathoden — und eine andere Anzahl freiliegender Elektroden B — Kathoden oder Anoden —. Das Gehäuse des Apparates wird zweckmäßig aus Endwänden C^1 C^2, Zwischenrahmen C und Zellenwandrahmen e, e^1, e^2, e^3 gebildet, welche zweckmäßig mittels Bolzen zusammengehalten werden.

Wenn die Elektroden, wie bei vorstehendem Beispiel, parallel geschaltet sind, so können die Endwände und Zwischenrahmen aus Gußeisen oder einem anderen Metall bezw. leitenden Material gefertigt sein und die Zellenwandrahmen e, e^1, e^2, e^3 aus Schiefer, Glas oder einem anderen Nichtleiter; die freiliegenden Elektroden B und die damit vereinigten Diaphragmen B^1 werden zwischen den verschiedenen Gehäuseteilen festgehalten. Die Elektroden können jedoch auch hintereinander geschaltet werden, und zwar derart, daß die Anode (ausgenommen diejenige, welche an die elektrische Leitung angeschlossen ist) mit der zu der nächst vorhergehenden Anode gehörigen Kathode verbunden ist; in diesem Fall ist es notwendig, die Zwischenrahmen und Endwände aus nichtleitendem Material herzustellen.

Fig. 43.

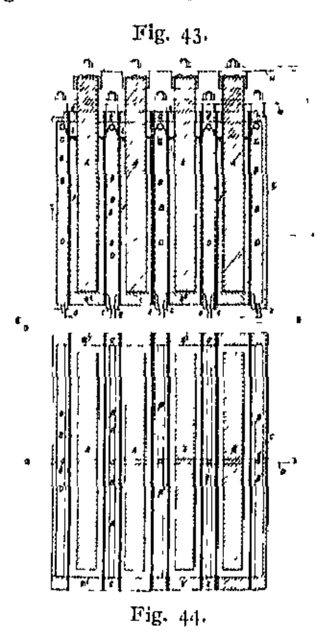


Fig. 44.

Die einzelnen Teile sind vorteilhaft in folgender Weise angeordnet. Die Endwand C^2 begrenzt eine Sammelkammer D für das erzeugte Produkt, welche nach der anderen Seite hin durch eine vertikale Elektrode B abgeschlossen ist. Letztere ist nach der entgegengesetzten Elektrode zu mit einem durchlässigen Diaphragma verbunden. Die nächste Kammer oder elektrolytische Zelle E, welche wie alle Kammern oder Abteilungen bei vorliegendem Beispiel rechteckig gestaltet ist, wird durch einen Zellenrahmen e, e^1, e^2, e^3 umschlossen und enthält den Elektrolyten F. Die eingetauchte Elektrode A ist durch eine in der Rahmendecke e angeordnete entsprechende Öffnung hindurchgeführt. Zur Einführung des Elektrolyten und Ableitung entstehender Gase sind in diesen Zellen geeignete Öffnungen vorgesehen, von welchen in Fig. 43 je eine als

punktierter Kreis angedeutet ist. Die andere Seite der Kammer E ist durch ein anderes durchlässiges Diaphragma B^1 mit daran angeschlossener Elektrode B gegen eine weitere Sammelkammer D abgegrenzt, welche von einem Zwischenrahmen C umschlossen und gegen die nachfolgende, mit Elektrolyten F gefüllte Zelle E durch Elektrode B und Diaphragma B^1 abgegrenzt ist usw., bis der Apparat ähnlich wie durch Endwand C^x durch eine symmetrische Endwand C^1 nach der entgegengesetzten Seite hin geschlossen ist. Ein solcher Apparat umfaßt eine Anzahl von Zellen E, welche mit dem Elektrolyten F gefüllt sind und in diesen eingetauchte Elektroden A enthalten, und eine um eins vermehrte Anzahl von Sammelkammern D für das an den parallelen Elektroden B erhaltene Produkt. Die Zellen und die Sammelkammern sind abwechselnd angeordnet. Leitungen HH^1 vermitteln die Verbindung der Elektroden mit der Stromquelle.

Sobald das Produkt in Form einer Lösung erhalten wird, sammelt sich dasselbe nicht in den Sammelkammern D an, sondern verläßt dieselben sofort durch die Auslaßrohre d und gelangt in die Hauptableitung D^1.

In die Sammelkammern D werden zweckmäßig Flüssigkeitsstrahlen oder Sprühregen G eingeführt, um die freiliegenden Elektroden abzuwaschen bezw. von denselben die ausgeschiedenen Stoffe zu entfernen, zu gleichem Zweck kann man auch Dampf, Luft oder irgend ein Gas anwenden.

Der Apparat kann auch mit nur einer einzigen Elektrolytzelle E und zwei Sammelkammern D zu jeder Seite derselben ausgestattet sein, in welchem Fall der Apparat zwei Endwände $C^x C^1$, einen Zwischenrahmen e, e^1, e^2, e^3, zwei freiliegende Elektroden B mit daran anliegenden bezw. damit verbundenen Diaphragmen B^1 und eine in den Elektrolyten eingetauchte Elektrode A besitzt.

Die innere Elektrode A kann als Anode, die freiliegenden Elektroden B können als Kathoden dienen. Man kann auch die Stromrichtung umkehren, so daß die innere Elektrode A die Kathode bildet, während die freiliegenden Elektroden B alsdann als Anoden dienen. In einem solchen Fall kann man den Apparat zur Elektrolyse von Ammoniumsulfat verwenden. Ammoniak wird alsdann an der inneren Elektrode (A in diesem Fall Kathode) in Gasform ausgeschieden, während an den freiliegenden Elektroden (B in diesem Fall Anoden) Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Anoden können alsdann aus Platindrahtgewebe oder aus perforierten Kohlenplatten bestehen. Sobald Hitze für die Zellen zur Anwendung ge-

langt, vermehrt sich die Menge des entweichenden Ammoniakgases ganz erheblich, welches man ableitet und in gewöhnlicher Weise kondensiert.

Ausübung: siehe II. Teil.

Diskussion: siehe II. Teil. Betreffs älterer Patente desselben Erfinders siehe Brit. Pat. Nr. 18039 und 18871 (1892); 5197 (1893).

37. D. R. P. Nr. 84547. Ausgegeben den 28. Dez. 1895. **Dr. Willy Bein** in Berlin. Verfahren zur Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. Oktober 1893 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit ohne Diaphragmen mit horizontalen Elektroden zersetzt und die Trennung der Zersetzungsprodukte nach Einschalten einer Scheidewand bewirkt wird.

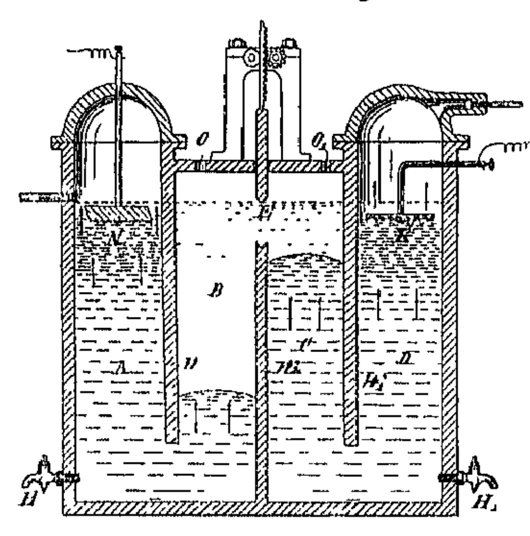


Fig. 45.

Beschreibung: Die Produkte der Elektrolyse bleiben bei passender Anordnung, solange der Strom durchgesandt wird, längere Zeit in der Nähe der Elektroden, wenn man Sorge dafür trägt, daß auftretende Unterschiede im spezifischen Gewicht, lokale Temperaturänderungen, aufsteigende Gasblasen usw. keine Vermengung der Produkte herbeiführt. Um dieses Ziel zu erreichen, werden horizontale Elektroden N, K (Fig. 45) verwendet, die Kathode wird eventuell tiefer angeordnet wie die Anode (Fig. 46), damit der spezifisch schwerere Katholyt sich nicht mit dem Anolyten vermengt und die Elektrolyse wird nur bis zu dem Zeitpunkte durchgeführt, in welchem die

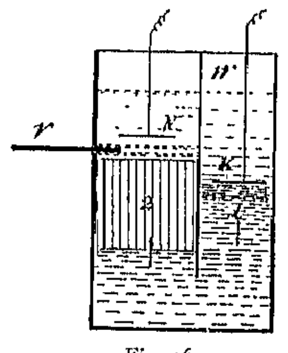


Fig. 46.

Trennungsschicht zwischen Anolyt und Katholyt zu verschwinden droht. In diese neutrale Schicht wird dann eine undurchlässige Scheidewand *E* (Fig. 45) in die Flüssigkeit eingeschoben, welche die Zelle in zwei Räume teilt und die getrennte Gewinnung der Produkte ermöglicht, mehrere vertikale Scheidewände erschweren die Vermengung während der Elektrolyse (Fig. 45).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das hier beschriebene Verfahren ist als ein Vorläufer des Glockenverfahrens anzusehen. Die peinliche Überwachung und die periodische Unterbrechung der Elektrolyse erschweren eine technische Durchführung. Eine zweckgemäßere Führung der Zirkulation hätte beide Fehler ohne große Änderung eliminieren können.

Die Scheidewände erhöhen die Spannung zu sehr.

Bessere Anordnungen wurden von Richardson und Holland schon früher angegeben (siehe z. B. Brit. Pat. Nr. 5525 (1893).

38. D.R.P Nr. 85154. Ausgegeben den 20. Januar 1896. **J. Hargreaves** in Farnworth und **Th. Bird** in Cressington. Herstellung von Diaphragmenelektroden für elektrolytische Zwecke. — Patentiert vom 20 September 1893 ab.

Patentanspruch: Herstellung von Diaphragmenelektroden in der Weise, daß man breiförmige Diaphragmenmasse auf die eine Seite einer durchbrochenen Metallelektrode aufträgt und alsdann erharten läßt, so daß die Diaphragmenmasse in die betreffende Oberfläche der Elektrode zum Teil hineingedrungen ist und so eine innige Verwachsung der Berührungsflächen stattfindet

Beschreibung Man breitet das breiförmige Diaphragmamaterial (etwa aus Asbest) auf der einen Seite der durchlässigen, zweckmäßig aus Metalldrahtnetz bestehenden Elektrode aus und laßt alsdann erharten.

Auf welche Weise erhalt man eine Diaphragmaelektrode, bei welcher das Diaphragma eine ganz dünne Schicht bilden kann und doch durch die als Träger dienende Elektrode haltbar wird Würde man das Diaphragma getrennt von der Elektrode herstellen, so wurde dasselbe unverhältnismaßig stark sein müssen, so daß Kosten, Gewicht, elektrischer Widerstand ganz bedeutend erhöht, die Wirkung aber verringert würde. Die Elektroden konnen so einander sehr genähert werden. Diese gute Wirkung wird eben dadurch erreicht, daß die breiförmige Diaphragmenmasse direkt in die eine Oberflächenseite der betreffenden durchbrochenen Elektrode eingebettet und dort erhärtet ist, wodurch Elektrode und Diaphragma an den

sich berührenden Flächen miteinander zu einer Diaphragmenelektrode verwachsen sind, deren eine Seite das Diaphragma und deren andere Seite die Elektrode bildet. Ein Diaphragma, welches aus breiförmiger Masse, aber getrennt von der Elektrode, hergestellt wird, kann zu einem solchen Erfolg nicht führen, weil es bei geringer Stärke nicht haltbar ist.

Ausübung: siehe II. Teil.

Diskussion: Es scheint, daß ein Hauptvorteil dieser Darstellungsart in der Patentschrift nicht genannt wird, nämlich, daß die Diaphragmamasse nur in den Maschen des Kathodendrahtnetzes dick ist und dadurch dem Diaphragma genügende Festigkeit erteilt, daß sie aber gerade dort, wo die Kathodendrähte liegen, dünner bleibt, so daß die Durchlässigkeit dort groß, der elektrische Widerstand dort klein ist. Durch diese Eigenart wird der Durchfluß günstiger verteilt sein (an den Stellen höchster kathodischer Stromdichte am größten).

39. D. R. P. Nr. 87338. Ausgegeben den 12. Juni 1896. **Ed. Peyrusson** in Limoges. Elektrolytischer Apparat mit schraubenförmig gewundenen Elektroden. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. Oktober 1895 ab.

Patentanspruch: Elektrolytischer Apparat mit in der Weise angeordneten schraubenförmig gewundenen Elektroden, daß der fließende Elektrolyt gezwungen ist, den Windungen der Schrauben zu folgen, und demzufolge auf einem langen Wege und in schwacher Schicht dem elektrischen Strome in kontinuierlicher und fortschreitender Weise ausgesetzt wird.

Beschreibung: Ein zylindrisches Gefäß wird durch ein gleichfalls zylindrisches Diaphragma in zwei konzentrische Räume geteilt. In dem Innenraum wird eine Elektrode von Schraubenform angeordnet (etwa wie eine Wendeltreppe), ihre Achse ragt aus dem Gefäß und dient als Stromanschluß. Der Außenraum nimmt gleichfalls eine passend geformte schraubenförmige Elektrode auf. Der Vorteil der Anordnung wird darin gesucht, daß der Elektrolyt in dünner Schicht auf langem Wege an den Elektroden entlang geführt wird. Die Elektroden ruhen bei der Elektrolyse, der Elektrolyt wird in beiden Räumen oben zugelassen, unten abgelassen und fließt durch die Schraubengänge. Es wird nur der Apparat beschrieben, ohne daß eine spezielle Anwendung genannt würde.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Solche Elektroden sind sicherlich schwer herzustellen und kostspielig, im übrigen siehe Diskussion zum D. R. P. Nr. 94 296 Seite 84.

40. D. R. P. Nr. 87 676. Ausgegeben den 16. Juli 1896. **Henry Carmichael** in Malden (Middlesex, V. St. A.). Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. April 1894 ab.

Patentanspruch: Ein elektrolytischer Zersetzungsapparat, gekennzeichnet durch horizontal übereinander gelagerte Elektroden, dazwischen mündender Elektrolytzuführung P, vom Boden der Zelle abzweigende Ableitungsröhre na und eine Röhre T, welche die Diffusionszone oberhalb des Diaphragmas mit einem möglichst weit vom Abflußrohr entfernten Punkt der untersten Zone verbindet.

Beschreibung: Der den Gegenstand vorliegender Erfindung bildende elektrolytische Zersetzungsapparat bezweckt die Beseitigung der Diffusionserscheinung bezw. der mit dieser verknüpften Übelstände dadurch, daß der Elektrolyt zwischen den horizontal übereinander gelagerten und durch ein Diaphragma voneinander getrennten Elektroden derartig zugeführt wird, daß seine Strömung der Diffusionsrichtung der gebildeten Zersetzungsprodukte entgegengerichtet ist, und die entstehenden Zersetzungsprodukte durch Röhren in dem Maße ihrer Entstehung aus der Zelle abgeleitet werden, während gleichzeitig durch ein über der ganzen Länge des Diaphragmas angeordnetes und in der unteren Elektrodenkammer mündendes horizontales Rohr dafür Sorge getragen wird, daß etwa durch das Diaphragma nach oben hindurchdiffundierter Elektrolyt in rationeller Weise wieder in die untere Elektrodenkammer zurückgeleitet wird. Der Elektrolyt sowie die flüssigen Zersetzungsprodukte bilden horizontal übereinander lagernde Flüssigkeitsschichten, und der Elektrolytzufluß kann mit Leichtigkeit so reguliert werden, daß er an allen Punkten gleich und der Diffusion entgegengerichtet ist. Durch eine derartige Kombination wird erreicht, daß der Wirkungsgrad des neuen Apparates dem theoretischen Wirkungsgrade ziemlich nahe kommt.

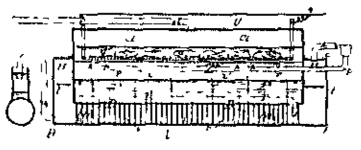


Fig. 47.

In vorliegenden Figuren ist:

Fig. 47 ein vertikal geführter Längsschnitt durch einen elektrolytischen Apparat der neuen Art, welcher zur Herstellung von Ätznatron, Chlor und Wasserstoff dienen soll;

Fig. 48 ein Querschnitt mit perspektivisch gezeichneter Seitenansicht;

Fig. 49a ein vergrößerter Querschnitt durch den Apparat;

Fig. 50 ein Vertikalschnitt durch eine zylindrisch gestaltete Ausführungsform des Apparates;

Fig. 51a zeigt den mittleren Teil der Fig. 50 in vergrößertem Maßstabe;

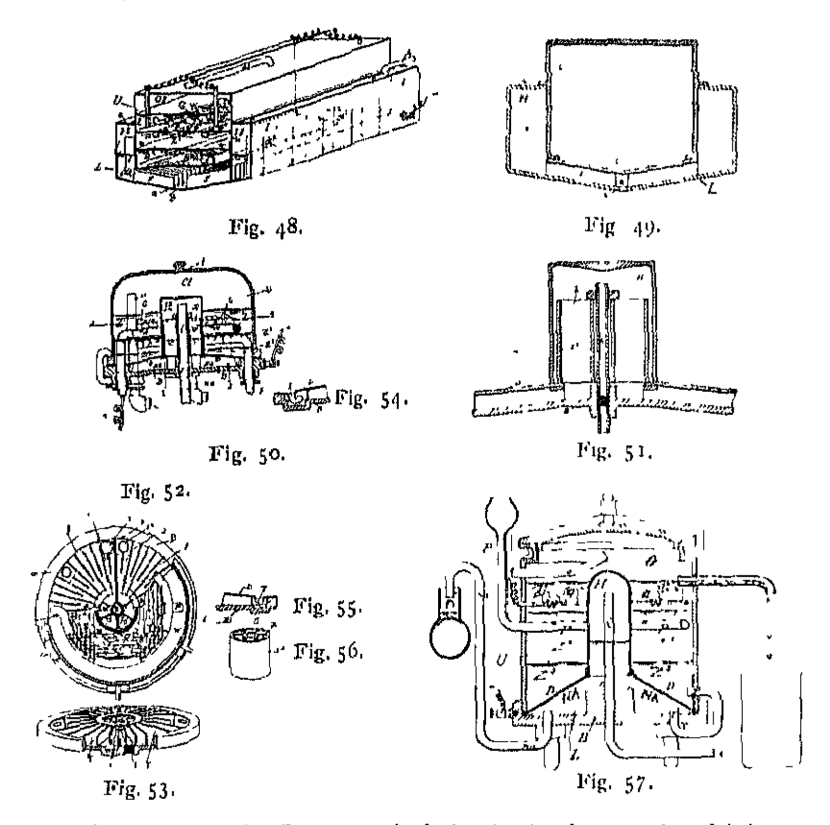


Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50. Fig. 51. Fig. 52. Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55. Fig. 56. Fig. 57.

Fig. 52 ist ein Horizontalschnitt in Richtung der Linie 3-4 der Fig. 50;

Fig. 53 zeigt perspektivisch die fächerförmige Grundplatte;

Fig. 54 bis 56 sind Einzeldarstellungen der in den Fig. 50 und 52 dargestellten Ausführungsform;

Fig. 57 zeigt eine weitere Ausführungsform des Apparates.

Der in Fig. 47 und 48 dargestellte rechtwinklige elektrolytische Zersetzungsapparat ist aus Glas oder anderem nicht leitenden Material gefertigt und besteht aus einem oberen Teil U und einem unteren Teil L, in denen beiden die zu zersetzende Salzlösung sich befindet.

Die Abteilungen *U* und *L* sind durch ein Diaphragma *D* voneinander getrennt, welches schwach geneigt ist; in Fig. 48 ist das Diaphragma von beiden Seiten her schwach geneigt, so daß es die Gestalt eines umgekehrten Daches besitzt.

In jeder Abteilung *U* und *L* befindet sich eine der Elektroden, und zwar die Anode in dem Teile *U*, die Kathode in dem Teile *L*. Als Anodenmaterial empfiehlt sich am besten Platin, welches jedoch auch durch die bedeutend weniger kostspielige Gaskohle oder andere mineralische Leiter ersetzt sein kann. Die Anode nach Fig. 47, 48, 50 und 52 besteht aus Gaskohlenstücken *G*, welche auf einem mit der Zuleitung in Verbindung stehenden Platindrahtgeflecht *W* aufruhen.

Die Kathode besteht aus Eisen und besitzt vorteilhaft eine solche Gestaltung, daß sie den Boden der Abteilung *L* bildet. Die innere Fläche der Kathode ist geneigt und besitzt Erhöhungen, so daß die entwickelten Gase leicht entweichen und nicht depolarisierend auf die Kathode wirken können.

Die Seitenwandungen *u* der Abteilung *U*, welche in der in Fig 47 und 48 dargestellten Ausführungsform kleiner als die Abteilung *L* ist, ragen in letztere hinein.

Die Seitenwandungen *l* der Abteilung *L* tragen einen Deckel *c*, welcher die Abteilung dicht gegen die Wandungen *l* und *u* abschließt. Die Wandungen *l* und *u*, sowie der Deckel *c* bilden eine Kammer *H*. Die äußeren Kanten des Diaphragmas *D* sind überall mit den unteren Kanten der Wandungen *u* wasser- und luftdicht verbunden

Die elektrische Zelle wird mit einer starken Salzlösung gefüllt, so daß die Oberfläche letzterer etwa 3 cm über der Anode steht. Wird nun der elektrische Strom eingelassen, so geht die elektrolytische Zersetzung in bekannter Weise vor sich. An der Anode *G* scheidet sich Chlor ab und steigt in den oberen Teil der Abteilung *U*, während ein geringer Teil Chlor in dem Elektrolyten in Lösung zurückbehalten wird An der Kathode in der Abteilung *L* bildet sich unterhalb des Diaphragmas *D* bei gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff Ätznatron. Das Diaphragma *D* hindert den Wasserstoff, in dem Elektrolyten emporzusteigen und in die Chlorabscheidungszelle zu gelangen Dank der schiefen Richtung des Diaphragmas *D* wird nämlich der freiwerdende Wasserstoff in die Kammer *H* geleitet, von wo er durch eine passende Leitung *h* zu einem Gasometer oder dergleichen geführt wird. Der Wasserstoff wird in *h* unter einer solchen Spannung gehalten, daß die Flüssigkeit aus der Kammer *H* nicht ebenfalls durch die Röhre *h* abfließen kann.

Die Anordnung des Diaphragmas D zwischen den Abteilungen U und L hat einen doppelten Zweck, nämlich erstens zu verhindern, daß sich der Wasserstoff mit dem Chlor in dem oberen Teile des Apparates vermischt und mit ihm das bekannte explosive Gemisch bildet, und zweitens zu verhindern, daß die aufschäumenden Wasserstoffblasen das Ätznatron in die Chlorabteilung reißen.

Da die Ätznatronlösung in der Abteilung L allmählich stärker wird, so diffundiert sie langsam durch das Diaphragma D und würde schließlich, wenn diese Aufspeicherung nicht unterbrochen würde, mit dem an der Anode gebildeten Chlor zusammentreffen. Ist der Apparat eine Zeitlang in Tätigkeit, so werden mehrere horizontale Schichten von verschiedener Zusammensetzung und Dichte gebildet sein. In dem oberen Teile der Abteilung U sammelt sich in dem Raume CL freies Chlor, welches von hier durch die Röhre cl abgeleitet werden kann. Der Elektrolyt U in der Abteilung scheidet sich in drei horizontale Schichten; die oberste Schicht Z^1 liegt gerade oberhalb der Anode und ist mit Chlor gesättigt, diese Schicht Z^1 soll im weiteren kurz Chlorzone genannt werden.

Chlorgas wird äußerst schwierig von Salzwasser absorbiert, besonders wenn diese Lösung warm ist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß das Chlor der Zone Z^1 nicht das Bestreben hat, nach unten durch den Elektrolyten zu diffundieren, und zwar nicht einmal dann, wenn der Prozeß tagelang ohne Unterbrechung betrieben wird; es ist daher nicht notwendig, irgendwelche Vorkehrungen zu treffen, welche das Niedersteigen des Chlorgases verhindern sollten. Wenn nur das Aufwärtssteigen des Ätznatrons verhindert wird, so ist der Zweck, die Ionen voneinander zu halten, vollständig erreicht.

Unterhalb der Anode befindet sich die Schicht Z^2, welche aus einer gewöhnlichen Salzlösung besteht, in welcher weder Chlor noch Ätznatron enthalten ist; diese Schicht soll mit dem Namen Chloridzone oder Elektrolytzone belegt werden.

Unterhalb der Zone Z^2 befindet sich die Zone Z^3, welche aus diffundiertem Ätznatron und dem Elektrolyten gebildet wird, welcher, da die Konzentration unterhalb des Diaphragmas D stärker wird, das Bestreben hat, nach der Zone Z^2 zu steigen.

Bei einem Apparate der neuen Art, welcher unter normalen Verhältnissen im Betriebe ist, kann das Auge die drei Zonen ganz deutlich erkennen.

Die Chlorzone an und oberhalb der Anode ist grünlichgelb gefärbt; die Chloridzone ist klar, während die diffundierte Ätznatronzone trübe ist; dies ist eine Folge der die geringen Unrein-

lichkeiten des Elektrolyten bildenden Spuren von Kalk und Magnesia, die durch das Ätznatron gefällt werden.

Unterhalb des Diaphragmas *D* ist innerhalb der Abteilung *L* eine mit *NA* bezeichnete Schicht aus konzentrierter Ätznatronlauge, welche langsam, aber beständig durch das Diaphragma nach der Diffusionsnatronzone Z^3 diffundiert.

An einem Punkte der Chloridzone Z^2 wird eine Kochsalzlösung von derselben Konzentration als der ursprüngliche Elektrolyt eingeführt. Diese Lösung hat nicht das Bestreben, nach aufwärts zu steigen und die Flüssigkeitsmoleküle in der Chlorzone zu verschieben, welche dieselbe spezifische Schwere besitzt als der frische Elektrolyt, ferner hat sie auch nicht das Bestreben, nach abwärts durch die Lauge zu fließen, da letztere schwerer ist als die zugeführte Salzlösung. Das Herabfließen der Flüssigkeit in den Zonen Z^2 und Z^3 wird dadurch bewirkt, daß Ätznatron aus der Zone *NA* in demselben Maße abgelassen, wie die Salzlösung in die Zone Z^2 eingelassen wird. Die diesbezügliche Anordnung ist aus den Fig. 47 und 48 zu ersehen.

Die Röhre *P*, welche zur Einführung des frischen Elektrolyten in die Zone Z^2 dient, führt unmittelbar unter der Anode durch die Abteilung *U* hindurch. In dem oberen Teil der Röhre *P* ist eine Anzahl Löcher *p* vorgesehen, vorteilhaft werden zwei Röhren oder eine verzweigte Röhre *P* in der Abteilung *U* angeordnet, so daß die Löcher *p* auf einer größeren Fläche verteilt sind. Die Löcher *p* leiten den aus der Röhre *P* austretenden Elektrolyten in die untere Grenze der Chlorzone. Der Zufluß des Elektrolyten vollzieht sich so sanft, daß die Chlorzone vollständig unbeeinflußt bleibt, bewirkt jedoch, daß die Oberfläche der Anode mit einer hinlänglichen Menge frischen Elektrolyten in Berührung bleibt, so daß der Prozeß keine Unterbrechung erleidet.

Die Röhre *P* dient also mit ihren aufwärts gerichteten Öffnungen einem doppelten Zwecke. Einmal wird die Anode durch den frischen, aus den Löchern *p* austretenden Elektrolyten beständig gewaschen und ferner die Elektrolytzone in dem Maße, wie die Zersetzung vor sich geht, mit frischem Elektrolyt versehen. Diese beiden Zwecke werden durch die einzige Röhre *P* erreicht. Es können jedoch noch zwei Röhren oder Röhrensysteme angeordnet werden, von denen das eine dafür sorgt, daß die Anode beständig in gutem Kontakt mit dem Elektrolyten verbleibt, während das andere das Zuführen einer neuen Menge Elektrolyt besorgt.

Bei der Elektrolyse gewöhnlicher Kochsalzlösung wird, namentlich wenn der Elektrolyt warm ist, so wenig Chlor zurückgehalten, daß die Zuführung des Elektrolyten an beliebiger Stelle der Zelle stattfinden kann, sofern nur die durch die Einführung erzeugte Flüssigkeitsströmung derartig ist, daß der Diffusion des Ätznatrons von der Kathode her Widerstand entgegengesetzt und die Anode mit frischem Elektrolyt in Berührung gehalten wird. Die beschriebene Anordnung der Röhre *P* mit den nach der Anode gerichteten Löchern hat sich als vorteilhaft erwiesen, obgleich auch unter geeigneten Temperaturverhältnissen der Auslaß der Röhre *P* sogar oberhalb der Anode aus den eben angegebenen Gründen vorgesehen sein könnte.

Der untere Teil der Zone Z^3 steht durch eine Röhre *T* mit der unter dem Diaphragma befindlichen Ätznatronlauge *NA* in Verbindung. Diese Röhre *T* liegt in dem unteren Teil der Abteilung *U*, wo die geneigten Flächen des Diaphragmas *D* zusammentreffen, und geht fast durch die ganze Länge dieser Abteilung hindurch; durch sie wird die Natronlauge von der Diffusionszone Z^3 nach der unteren Zone *NA* geleitet. Von der konzentrierten Natronlösung *NA* geht an demjenigen Ende der Abteilung *L*, welches am weitesten von der Mündung der Röhre *T* abliegt, eine Ableitung *na* aus, welche zunächst bis zu der Höhe gebogen ist, welche die Oberfläche des Elektrolyten in der Abteilung einnehmen soll. Es ist klar, daß durch die Verbindung der Flüssigkeit oberhalb und unterhalb des Diaphragmas bewirkt wird, daß die gebildete und konzentrierte Natronlauge so schnell durch die siphonartig gekrümmte Ausgußröhre *na* herausfließen muß, wie die frische Salzlösung durch die Röhre *P* in den Apparat eingelassen wird.

Dadurch, daß man die einzelnen Schichten in der Zelle genau mit dem Auge erkennen kann, ist es ermöglicht, bei aufmerksamer Beobachtung den Zufluß des Elektrolyten durch *P* so zu regulieren, daß das Diffusionsbestreben des Ätznatrons durch diesen Zufluß genau ausgeglichen wird.

Die Abteilung *L* wird durch eine Anzahl vertikaler, mit der die Kathode bildenden Grundplatte *B* verbundenen Scheidewände *F* in einzelne Teile geteilt. Diese Scheidewände *F* entsprechen an Gestalt der geneigten Lage des Diaphragmas *D*, welches durch diese Scheidewände *F* auf seiner ganzen Lange in Intervallen getragen wird. Die zwischen den Scheidewänden liegenden Teile stehen durch Öffnungen, welche einen mittleren Durchgang *a* bilden, miteinander in Verbindung.

Einige der Scheidewände ragen mit besonderen Verlängerungen $x^1 x^1$ in die Kammer H hinein. Die Röhre T mündet in die erste Abteilung 1, während das Abführungsrohr *na* der Natronlauge von der letzten Abteilung 2 abgeführt ist.

Die durch das Diaphragma D diffundierte Lauge tritt in den Durchgang a nahe der Abteilung 1 ein und fließt langsam durch die einzelnen Abteilungen bis zur Abteilung 2. Unterdessen wird aber frische Lauge an der Oberfläche der Kathode gebildet, so daß sie beim Fließen von Abteilung 1 zu 2 starker konzentriert und somit an dem Teil des Apparates abgelassen wird, woselbst der höchste Konzentrationspunkt erreicht ist.

Das Ende der Röhre T, in welches die diffundierte Natronlauge eintritt, soll womöglich an demjenigen Teil oder nahe an demselben gelagert sein, unter welchem die am stärksten konzentrierte Natronlauge sich befindet, so daß an diesem Punkt das durch das Diaphragma kommende Natron am dichtesten ist und die Röhre T von der Zone Z^3 die am stärksten konzentrierte Lauge oberhalb des Diaphragmas abführt.

Die Anordnung der Röhre T nach Fig. 47 bewirkt eine Strömung von diffundiertem Natron von allen Teilen der Abteilung U nach der Eingangsöffnung der Röhre T. Diese Strömung in U ist parallel der in L stattfindenden Strömung, so daß in dem Maße, wie die Strömungen vorwärts schreiten, die ober- und unterhalb des Diaphragmas befindliche Lösung eine starkere Konzentration annimmt. Auf diese Weise wird das Diffusionsbestreben nahezu gleichmäßig auf der ganzen Lange des Diaphragmas gehalten

Eine andere Ausfuhrungsform eines Zersetzungsapparates der neuen Art ist in den Fig. 50 bis 50 dargestellt

In diesem Apparate sind die einzelnen Teile so gruppiert und miteinander verbunden, daß samtliche Verbindungen von der Kathodenplatte aus geschlossen werden können Die Anordnung der aus Kohlenstucken G und Platindrahten W gebildeten Anode, der mit Löchern p versehenen Zuführungsrohre P, des gegen die Gaskammer H ansteigenden Diaphragmas D, sowie der Kathode B ist dieselbe wie in den Fig 47 und 48 Auch in diesem Apparate entstehen die verschiedenen Zonen $Z^1 Z^2 Z^3$ und NA, wie in dem Apparate nach Fig. 47 und 48

Die Wasserstoffkammer befindet sich jetzt jedoch innerhalb, anstatt wie vorher außerhalb Die Röhre P ist entsprechend der zylindrischen Gestaltung dieses Apparates gekrümmt; das Diaphragma D ist in Übereinstimmung hiermit als Hohlkonus aus-

gebildet und steigt nach der Mitte zu an, wo die sich an dem Diaphragma sammelnden Gasmassen nach der Kammer H geleitet werden.

In der Kammer H erhebt sich eine Verlängerung x^2 der Kathodenbasis (Fig. 50, 52 und 56); sie kann mit letzterer auch aus einem Stück bestehen. Diese Verlängerung enthält radiale Zellenwandungen x^1, welche in ihrer Wirkungsweise den Scheidewandungen x^1 des in Fig. 47 und 48 dargestellten Apparates entsprechen. Auf diese Weise ist also die Kathode B aus radialen Zellen gebildet, welche durch in den Scheidewänden vorgesehene Öffnungen miteinander in Verbindung stehen; diese Öffnungen bilden einen gekrümmten Kanal, der in seiner Wirkungsweise dem in Fig. 48 mit a bezeichneten Kanal entspricht.

Die Abteilung H, welche nunmehr die Gestalt einer Glocke besitzt, sowie die sie umschließenden Teile sind aus nicht leitendem Material hergestellt. Die eingeschlossene Zylinderzelle x^2 besteht vorteilhaft aus demselben Material wie die Elektrode, auf welcher sie aufruht, und deren Fortsetzung sie bildet.

Die Röhre T dieses zylindrischen Apparates wird aus einem kurzen inneren Fallrohr T gebildet (Fig. 54), oder sie ist durch einen direkten Durchgang T ersetzt (Fig. 55), bei welchem die Biegung des Fallrohres durch eine unmittelbar unter der Röhre T angebrachte Platte oder Schale 5 aus nicht angreifbarem Material, wie Porzellan oder Glas, ersetzt ist. In der Röhre T sowohl der in Fig. 47 als auch der in Fig. 54 und 55 dargestellten Anordnung werden keine Gase gebildet, so daß kein Wasserstoff durch den Durchgang T in die obere Kammer des Apparates gelangen kann.

Die dem Durchgang T und dem Gasabfang zunächst liegende Zellenwandung weist keine Öffnung auf. Auf der anderen Seite dieser undurchlochten Zellenwand befindet sich die Auslaßröhre m (Fig. 50 und 52). Damit nun das diffundierte Natron von T nach m gelangt, muß es die ganze Oberfläche der Kathode dadurch bestreichen, daß es rings um die radialen Scheidewände herumwandern muß; auf diese Weise wird auch hier eine fortschreitende Konzentration bewirkt.

Der Hauptunterschied dieser Ausführungsform der vorher beschriebenen gegenüber liegt darin, daß alle Anschlüsse, sowohl die Zu- und Ableitung der Elektrizität als auch die Zuführung des Elektrolyten und Ableitung der entstehenden Produkte, durch die Kathodenbasis B hindurchgehen. Die Glocke b, welche die Wandungen der Abteilung U bildet, kann aus dem Apparate heraus-

gehoben und so der letztere leicht revidiert, gereinigt und ausgebessert werden, ohne dabei die Anschlußleitungen der Kathodenbasis lösen zu müssen. Die Glocke *b* besteht vorteilhaft aus Glas und ist aus einem Stück gefertigt, so daß Undichtigkeiten nicht entstehen können, während eine Beobachtung des Prozesses zu allen Zeiten möglich ist.

Fig. 52 zeigt die Anordnung der radialen Zellen, die konzentrische Anordnung der Zuführungsdrähte, sowie das Zuführungsrohr und die Art und Weise, wie die Drähte *W* angeordnet werden.

Fig. 53 ist eine perspektivische Ansicht der zellenartigen Kathode, aus welcher die mittlere Gruppe der Zellen, die in die Abteilung *H* hineinragen, weggenommen ist; diese mittlere Gruppe wird vorteilhaft aus einem Stück hergestellt und ist in Fig. 56 veranschaulicht.

Der eben beschriebene Verschiebungsprozeß bei der Elektrolyse bewirkt bei seiner Anwendung auf Kochsalzlösung nur einen Niedergang der schweren Produkte. Dieser Verschiebungsprozeß kann jedoch bei der Behandlung von Substanzen der verschiedensten spezifischen Schwere derartig ausgeführt werden, daß sowohl eine Aufwärtsströmung als auch eine Abwärtsströmung oder sogar beide gleichzeitig auftreten können

Um zu zeigen, daß man in dem neuen Apparat auch eine Auf- und Abwärtsschiebung hervorbringen kann, soll im folgenden die elektrolytische Zersetzung einer Natriumsulfatlösung beschrieben werden.

Diese wird durch den elektrischen Strom in Natrium, Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff zersetzt

$$Na_2SO_4 = Na_2 + SO_3 + O.$$

Das an der Kathode gebildete Natrium bildet sofort mit dem Lösungswasser unter Freiwerden von Wasserstoff Natriumhydroxyd An der Anode bildet das Schwefelsäureanhydrid mit dem Wasser Schwefelsäure, welche, da leichter als die Natriumsulfatlösung, nach oben steigt und sich oberhalb der Anode ansammelt.

Fig. 57 stellt einen zur Elektrolyse von Natriumsulfatlösung geeigneten Apparat dar. Prinzipiell unterscheidet sich dieser nicht von dem in Fig 47 und 48 dargestellten, nur ist auch hier die Kammer *H* im Inneren angeordnet, und die Kathodenzellen sind weggelassen.

Das Diaphragma *D* trennt den Apparat in eine obere Abteilung *U* und in eine untere *L*. Das Diaphragma *D* ist so geneigt angeordnet, daß der an der Kathode freiwerdende Wasserstoff in

die Kammer H steigt und von hier durch eine Röhre h abgeführt wird.

Die Eisenkathode B, sowie die Platinanode W mit Gaskohlenstücken G übernehmen dieselbe Funktion wie früher. Die Kammern U und L verbindet eine Röhre T; na ist die Auslaßröhre der Abteilung L. Zwischen den Elektroden führt in den Apparat die Röhre P, welche gleichfalls wie früher angeordnet ist.

Wird der elektrische Strom geschlossen, so werden die verschiedenen in Lösung befindlichen Produkte in der Reihenfolge ihrer spezifischen Schwere sich ablagern. Unter dem Diaphragma sammelt sich in der Zone NA konzentriertes Ätznatron. Unmittelbar über dem Diaphragma bildet sich eine Zone Z^3 von diffundiertem Natron. Zwischen der Zone Z^3 und der Anode W befindet sich die aus unzersetztem Natriumsulfat gebildete Zone Z^2. Die oberste Zone Z^1 besteht aus wässeriger Schwefelsäure, oberhalb welcher sich in dem Raume O Sauerstoff sammelt, welcher durch die Röhre o abgelassen wird.

Die Wiedervereinigung der gebildeten Ionen durch Diffusion wird auch hier durch das Einfließen von frischem Elektrolyt durch die Röhre P in die Zone Z^3 verhindert. Das einströmende Natriumsulfat verdrängt die darüber befindliche Schwefelsäure, welche durch die Röhre I abgeleitet wird. Beim Steigen des Flüssigkeitsniveaus in dem oberen Teil des Apparates wird die Ätznatronlauge nach unten gedrückt, so daß sie durch das Rohr na abfließt, während die gebildete Schwefelsäure durch den Zufluß von frischem Elektrolyt in die Zone Z^2 nach oben gedrückt wird.

A u s ü b u n g und D i s k u s s i o n, siehe II. Teil.

41. D. R. P. Nr. 87735. Ausgegeben den 24. Juni 1896. **Giano B. Baldo** in Triest. Verfahren zur Darstellung von Chlor und Salzsäure durch Elektrolyse von Meerwasser, Salzsole und ähnlichen, ein Gemenge von Chlorid und Sulfat enthaltenden Lösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 11. Oktober 1895 ab.

P a t e n t a n s p r u c h: Verfahren zur Darstellung von Chlor und Salzsäure aus Meerwasser, Salzsole und ähnlichen, ein Gemenge von Chlorid und Sulfat enthaltenden Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Elektrolyse derselben erhaltene Anodenlauge fraktioniert destilliert und der feste Destillationsrückstand geglüht wird.

Beschreibung: Vor der Elektrolyse soll das Meerwasser auf 8° Bé (spez. Gew. 1,060) eingedampft werden; die Anode wird in einer Tonzelle eingeschlossen. Das Kathodenprodukt soll reine(!) Ätznatronlösung vorstellen und wie gewöhnlich weiterbehandelt werden. Die in der Tonzelle an der Anode zurückbleibende Flüssigkeit enthält unzersetztes Chlornatrium, freie Schwefelsäure, Magnesiumsulfat usw., es soll zur Gewinnung von Salzsäure verwertet werden.

Diskussion: Es ist bei Verwendung einfacher vertikaler Diaphragmen nicht möglich im Anodenraum starke Säuren, im Kathodenraum starke Basen mit leidlicher Ausbeute zu gewinnen, weil H'- und und OH'-Ionen zu beweglich sind, und weil man natürlich die Bewegung der OH' nicht durch Gegenbewegung des Anolyten hemmen kann, wenn man Säure an der Anode gewinnen will. Träte an der Anode Schwefelsäure in größerer Konzentration wirklich auf, so würde sich anodisch viel Sauerstoff neben wenig Chlor bilden. Der Preis des Kochsalzes spielt in der Kalkulation der Chloridelektrolyse neben den anderen Posten eine zu geringe Rolle, als daß man viele Komplikationen bei der Elektrolyse, neben der Reinigung der Produkte usw. in Kauf nimmt, und Seewasser verwendet, um von billigerem Rohmaterial auszugehen.

42. D. R. P. Nr. 88001. Ausgegeben den 19. August 1896. **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widnes (Lancaster) und **Thomas Bird** in Cressington bei Liverpool (England). Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Dezember 1893 ab. (Zweiter Zusatz zum Patent Nr. 76047 vom 26. September 1893.)

Patentansprüche: 1. Zur Ausführung des durch Patent Nr. 76047 geschützten Verfahrens eine den Elektrolyten enthaltende Zelle, bei welcher eine freiliegende durchbrochene Anode und eine ebensolche Kathode den Elektrolyten in der durch das Hauptpatent geschützten Weise begrenzen.

2. Die Vereinigung mehrerer Zellen der durch Anspruch 1 geschützten Art zu einem elektrolytischen Apparat in der Weise, daß zwischen den einzelnen Zellen, eventuell auch vor der ersten und hinter der letzten Zelle, Sammelkammern *D* angeordnet sind, in welche das an den freiliegenden, durchbrochenen Elektroden entstandene Produkt übertritt.

3. Eine Ausführungsform der durch den Anspruch 1 und 2 geschützten Apparate, wonach die freiliegenden, durchbrochenen Kohlenelektroden auf der an das Diaphragma anliegenden Fläche gezahnt sind (Fig. 60).

4. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 3 geschützten Apparates, wonach zwischen der freiliegenden, durchbrochenen Kohlenelektrode und dem dazugehörigen Diaphragma Wasser bezw. Dampf eingeführt wird.

Beschreibung: Nach dem durch D. R. P. Nr. 76047 geschützten Verfahren werden Salzlösungen in der Weise elektrolysiert, daß man denjenigen Raum, welcher von dem mit dem Elektrolyten erfüllten und mit einer Anode versehenen Raum durch ein

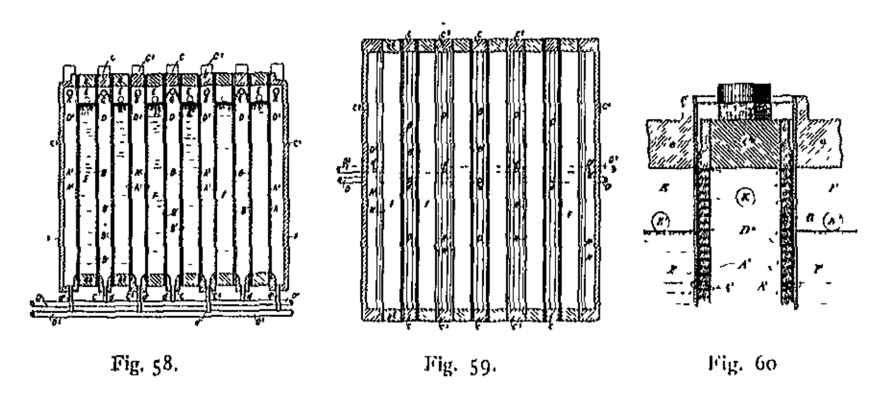


Fig. 58. Fig. 59. Fig. 60

Diaphragma und eine an letzterem dicht anliegende oder mit ihr verbundene durchbrochene Kathode getrennt ist, vom Elektrolyten freihält, wobei das sich an der Kathode ansetzende Kation durch Dampf, feuchte Luft oder solche Gase oder zerstäubtes Wasser von ihr abgelöst werden kann.

Vorliegende Erfindung betrifft nun eine besondere Anordnung an elektrolytischen Apparaten, welche zur Zersetzung von Chloriden, Jodiden, Bromiden, Nitraten und anderen Salzen entsprechend dem Verfahren nach dem Hauptpatent Nr. 76047 bestimmt sind, und hat den Zweck, die Herstellung bezw. Konstruktion solcher Apparate zu verbilligen, die Ausführung des genannten Verfahrens bequemer und vorteilhafter zu gestalten und den Apparaten selbst eine gedrängte massive Anordnung zu geben. Es ist zu bemerken, daß zur Ausführung des Verfahrens des Hauptpatentes bereits Elektroden vorgeschlagen sind (s. Patent Nr. 81893), welche aus einem einheitlichen, gleichzeitig leitenden und filtrierenden Körper bestehen, während bei vorliegender Erfindung, wie aus nachstehender

Beschreibung erkenntlich ist, die freiliegenden Elektroden mit dem Diaphragma allerdings dicht vereinigt sind, beide aber immerhin noch voneinander unterschieden werden können.

Auf beistehenden Figuren ist ein nach vorliegender Erfindung eingerichteter Apparat durch Fig. 58 im senkrechten und durch Fig. 59 im wagerechten Schnitt nach y-y der Fig. 58 veranschaulicht, während Fig. 60 in etwas größerem Maßstabe eine freiliegende Kohlenelektrode nach vorliegender Erfindung zeigt.

Dieser Apparat ist in hervorragendem Maße für die Zersetzung von Natriumnitrat und Jodkalium anwendbar. Sämtliche Elektroden (sowohl Anoden als auch Kathoden) sind freiliegend.

Das Apparatengebäude ist zweckmäßig aus einzelnen Teilen in folgender Reihenfolge zusammengesetzt. Eine Endwand C^3 schließt in Gemeinschaft mit einer an ihr angeordneten freiliegenden Anode A^x eine Sammelkammer D^x ein, hierauf folgt ein Diaphragma A^1, dann ein Zellenrahmen $e\,e^1\,e^2\,e^3$ und ein Diaphragma B^1; die von diesen beiden Diaphragmen und dem Zellenrahmen eingeschlossene Zelle ist mit dem Elektrolyten F gefüllt. Auf das Diaphragma folgt eine freiliegende Kathode B, daran anschließend ein Kathodenkammerrahmen C und eine freiliegende Kathode B, von diesen beiden Kathoden und dem Kathodenkammerrahmen wird eine Kathodensammelkammer D gebildet. Nunmehr folgt ein Diaphragma B^1, ein Zellenrahmen $e\,e^1\,e^2\,e^3$, ein Diaphragma A^1; die hierdurch gebildete Zelle enthalt ebenso wie die erste Zelle den Elektrolyten. Hieran schließt sich eine freiliegende Anode A^x, ein Anodenkammerrahmen C^2 und eine freiliegende Anode A^x; von diesen beiden Anoden und den Anodenkammerrahmen wird eine Anodensammelkammer D^x umgrenzt. Nun kommt wieder ein Diaphragma A^1, ein Zellenrahmen $e\,e^1\,e^2\,e^3$ usw. Der Apparat endigt mit einer freiliegenden Anode A^x und einer zweiten Endwand C^1, welche beide eine Sammelkammer einschließen.

Es ist hierbei zu bemerken, daß, sobald in dem mittleren Apparatenteil zwei freiliegende Anoden A^x mit zwei freiliegenden Kathoden B abwechseln, es unerheblich ist, ob die Elektroden an den Enden des Apparates Anoden A^x oder Kathoden B sind.

Die Kathodensammelkammern D sind durch Auslasse d mit der Hauptableitung D^1 verbunden. Die in den Anodensammelkammern entwickelten gasformigen oder fluchtigen Produkte können durch eine Gasableitung K weggefuhrt und in beliebiger Weise weiterbehandelt werden. Die Zellen E sind mit Zuleitung E^1 für den Elektrolyten versehen. Wenn die abgespaltene Säure fluchtig

ist, wie bei Nitraten oder Bromiden, ist es empfehlenswert, Wärme anzuwenden, um die Säure in Gas- oder Dampfform auszutreiben. Flüssigkeit, welche von Kondensation oder Filtration herrührt, wird aus der Anodensammelkammer durch die betreffenden Auslässe d^1 der entsprechenden Hauptableitung D^2 zugeführt.

Der Apparat kann auch nur aus zwei Endwänden $C^8 C^1$ einer freiliegenden Anode A^x nebst dem dazugehörigen Diaphragma A^1, einer freiliegenden Kathode B nebst dazugehörigem Diaphragma B^1 und einer Zelle E für den Elektrolyten zwischen den Diaphragmen A^1 und B^1 bestehen.

Die freiliegenden Elektroden können statt aus Drahtgewebe auch aus durchbrochener Kohle gefertigt sein. Letztere ist nach vorliegender Erfindung vorteilhaft, wie durch Fig. 60 veranschaulicht, auf der an dem Diaphragma anliegenden Seite a sägeförmig gestaltet. Um solche Kohlenplatten gegen die betreffenden Diaphragmen gut anliegend zu halten und hierbei nicht zu beschädigen, sind die entsprechenden Gehäuseteile mit passenden Nuten oder Aussparungen versehen, in welche die Kohlenplatten, möglichst dicht an dem Diaphragma anliegend, eingelegt sind, so daß nur die Diaphragmen von den Rahmen festgeklemmt werden und dem vollen Druck der zum Zusammenhalten der Gehäuseteile bestimmten Bolzen ausgesetzt sind.

Zwischen der gezahnten durchbrochenen Elektrode und dem Diaphragma läßt man zweckmäßig Wasser fließen, welches ununterbrochen oder zeitweise in den zwischen beiden befindlichen oberen Zwischenraum eingeführt wird. Der elektrische Strom bleibt dadurch unbehindert bezw. sein Durchgang wird erleichtert und das an dieser Anodenfläche erzeugte Produkt wird abgewaschen

Das Wasser kann, wie Fig. 60 in vergrößertem Maßstabe veranschaulicht, mit Hilfe eines kleinen, durch die Zellenrahmen e gebildeten Troges, der die Kohlenelektroden oben umgibt, zwischen der Kohlenelektrode A^x und dem Diaphragma A^1 zugeführt werden In einigen Fällen wird dieser Trog entbehrlich, sobald nämlich der Dampf die an der Elektrode erforderliche Wassermenge liefert. Bei Anwendung von Wasser sickert dieses ganz allmählich und langsam abwärts.

Da die gezahnten durchbrochenen Kohlenelektroden zerbrechlicher Natur sind, so können sie nämlich mit dem Diaphragma nicht so fest zusammengepreßt sein, daß auch die sägezahnähnlichen Kämme a der Elektroden mit mathematischer Genauigkeit sich gas-, luft- und wasserdicht an das Diaphragma A^1 anlegen.

Es wird dem Wasser immer noch Gelegenheit bleiben, wenn auch nur sehr langsam, was jedoch hinreichend ist, herabzusickern.

Ausübung und Diskussion: Diese Ausführungsform hat meines Wissens keine Anwendung gefunden, im übrigen vgl. II. Teil.

43. D.R.P.Nr.89782. Ausgegeben den 19. Dez. 1896. **Dr. C. Hoepfner** in Berlin. Elektrolytischer oder galvanischer Apparat. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 25. November 1894 ab.

Patentanspruch: Ein elektrolytischer oder galvanischer Apparat, welcher aus mit parallel verlaufenden und vorteilhaft nach hinten zu sich erweiternden Nuten versehenen Elektrodenplatten durch derartiges Aufeinanderlegen derselben unter Zwischenlagen von geeigneten Membranen zusammengesetzt ist, daß die Nuten aufeinander zu liegen kommen und der Elektrolyt sich lediglich in den durch die Nuten gebildeten Räumen befindet bezw. bei Verbindung dieser Nutenräume durch Aussparungen und dergleichen zirkuliert.

Beschreibung. Elektrodenplatten *a*, *a* (Fig. 61) aus Ferrosilizium, Kohle usw. werden unter Zwischenschaltung von Diaphragmen *b*, *b* aus Asbestpappe oder dergleichen filterpressenartig verbunden und derart zusammengestellt, daß die ausgesparten Nuten einander gegenüberstehen. Der Elektrolyt zirkuliert in den Nuten, die durch Bohrungen miteinander verbunden sind. Man kann viele Platten zu einem Block vereinigen und gewinnt so einen Elektrolyseur, der für hohe Polspannungen verwendbar ist.

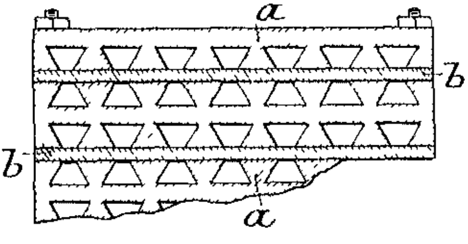


Fig. 61

Ausübung unbekannt.

Diskussion. Beim Schadhaftwerden eines einzigen Diaphragmas oder einer einzelnen Plattenelektrode muß der ganze Block auseinandergenommen werden. Die Elektroden scheinen bipolar geschaltet zu sein, sie dienen also auf einer Seite als Kathode, auf der anderen als Anode, diesen Anforderungen entsprächen nur Elektroden aus Graphit, sie dürften aber in dieser vertikalen Anordnung ohne Gegenbewegung des Elektrolyten einem schnellen Zerfall anheimgegeben sein, die stete Erneuerung und die Herstellung solcher Elektroden ist aber kostspielig.

Vorteilhafter wäre es, die Platten aus Isoliermaterial (etwa Zement) herzustellen und Elektroden in weiteren Nuten anzuordnen. Für gewisse elektrolytische Zwecke könnte ein solcher Apparat, wie er etwa schon 3 Jahre früher von **Kellner** (Brit. Pat. 5547 von 1891) vorgeschlagen wurde, zweckmäßig sein.

44. D. R. P. Nr. 94296. **Ed. Peyrusson** in Limoges. Elektrolytischer Apparat mit spiral- oder schraubenförmig gewundenen Elektroden.

Patentansprüche: 1. Eine Abänderung des durch das Patent Nr. 87338 geschützten elektrolytischen Apparates, gekennzeichnet durch den Ersatz der Schraubenelektroden durch Spiralelektroden, die den Elektrolyten zwingen, einen spiraligen Weg zurückzulegen.

2. Eine Abänderung des durch das Patent Nr. 87338 und Anspruch 1 geschützten Apparates, gekennzeichnet durch ineinander gelegte Schrauben- oder Spiralelektroden, wobei der Elektrolyt zweckmäßig nur in den einen Schrauben- bezw. Spiralgang eintritt und durch den benachbarten wieder zurückfließt.

Beschreibung: Spiralförmige Elektroden sind leichter herzustellen und gestatten die Anwendung blattförmiger Diaphragmen. Der Apparat soll allgemeine Anwendbarkeit besitzen (genannt wird die Elektrolyse von Wein und die Elektrolyse mit Wechselstrom).

Diskussion: Das Patent wurde der Vollständigkeit halber hier angeführt, obgleich es nicht wahrscheinlich ist, daß diese Zellenkonstruktion für die Elektrolyse von Alkalichloridlösung gewählt wurde, wie denn der Erfinder auch bei der Konstruktion nach D. R. P. Nr. 87338, Seite 68 kaum die Kochsalzzerlegung ins Auge gefaßt haben dürfte.

45. D. R. P. Nr. 105208. — Ausgegeben den 4. September 1899. **Herm. Schmalhausen** in Duisburg. Verfahren zur Zersetzung von Alkalichlorid oder anderer in Lösung befindlicher Stoffe durch Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 26. November 1897 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen oder dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Diaphragma, welches den mit dem Elektrolyten gefüllten Anodenraum abschließt, und der freiliegenden, durchlöcherten oder anderweitig durchbrochenen Kathode ein aus weichen, porösen Stoffen hergestelltes Band ohne Ende in einer Richtung oder ein Bandstreifen hin- und herbewegt wird, welcher mit der zu gewinnen-

den Lauge in schwacher Lösung angefeuchtet wird, welche Flüssigkeit dann während des Durchpassierens zwischen Anode und Kathode angereichert und nach genügender Anreicherung aus dem Bande ausgepreßt wird.

2. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß das mit Flüssigkeit getränkte Band sich an der Außenseite der in Form langer, in der Bewegungsrichtung des Bandes angeordneter Metallstäbe sich direkt an das Diaphragma anlegenden Kathode vorbeibewegt.

3. Eine Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß hinter dem Hauptbehälter mit der zu zersetzenden Flüssigkeit noch einer oder mehrere nicht mit Flüssigkeit angefüllte Behälter angeordnet sind, welche in gleicher Weise vom elektrischen Strom beeinflußt werden und dazu dienen, etwa durch das Diaphragma des Hauptapparates aus dem Anodenraum durchgedrungene Lösung zu zersetzen und so die im Bande enthaltene Lauge zu reinigen.

4. Das Verfahren nach Anspruch 1 dahin abgeändert, daß das Band mit der zu zersetzenden Lösung getränkt wird, während der Anodenraum keine Flüssigkeit enthält, vielmehr nur durch Anfeuchten der Anoden bezw. des Diaphragmas für gutleitende Verbindung gesorgt wird.

B e s c h r e i b u n g. Eine horizontale Kathode aus durchlochtem Blech ist in sehr geringer Entfernung über der oberen Öffnung eines seichten kastenförmigen Anodenraumes angeordnet. Der Zwischenraum wird von einem Band ohne Ende angefüllt, das aus weichem, porösem Stoff hergestellt ist, den Anodenraum abschließt und ständig bewegt wird.

Der Anodenraum kann mit Salzlösung gespeist werden, er kann aber auch leer bleiben, wenn das Band mit Lösung getränkt wird.

Während es zwischen den Elektroden durchgezogen wird, nimmt das Band Alkali auf, man kann es auch noch durch eine zweite ganz analog konstruierte Zelle streichen lassen, um mitgeführten Anolyt darin zu zersetzen. Das Band passiert darauf zwei Walzen, durch welche das Produkt der Elektrolyse ausgepreßt wird, in einem untergestellten Gefäß kann es leicht gesammelt werden.

Es werden verschiedene Kathodenformen besprochen usw.

A u s ü b u n g: unbekannt.

Diskussion: Das Band müßte außerordentlich langsam bewegt werden, um halbwegs konzentrierte Lauge mitzuführen; in dieser Zeit würde sich bei so geringem Elektrodenabstande hauptsächlich Hypochlorit bilden. Die Anordnung weist eine überraschende Ähnlichkeit mit einer für direkte Bleiche vorgeschlagenen Konstruktion Dr. Kellners auf, die im D. R. P. Nr. 57610 am 12. September 1890 bereits beschrieben wurde.

46. D. R. P. Nr. 107917. Ausgegeben den 8. Januar 1900. **Dr. Willy Bein** in Berlin. Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 19. April 1898 ab.

Patentanspruch: Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit horizontal oben und unten im Elektrolytbehälter an-

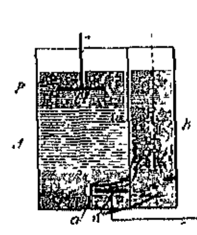


Fig. 62

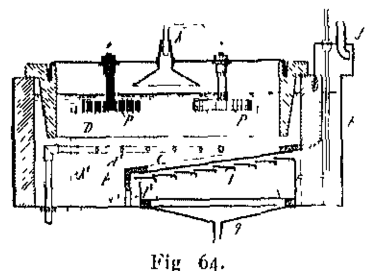


Fig. 64.



Fig. 63.

geordneten Elektroden, sofern zwischen denselben eine als Diaphragmaersatz unbeeinflußt zu haltende Schicht der Elektrolytflüssigkeit vorgesehen wird, dadurch gekennzeichnet, daß jede untere Elektrode von einem mit schräg liegender Membrandecke versehenen Rahmen oder Kasten mit Ausschnitten an den Seitenflächen unter Ermöglichung des seitlichen Flüssigkeitsdurchtritts überdeckt wird und daß die an der unteren Elektrode sich entwickelnden Gase gezwungen werden, jenseits einer undurchlässigen Wand in einen Abzugsschlot zu entweichen

Beschreibung: Die Kathode wird unterhalb der Anode, etwas seitlich zu derselben verschoben angeordnet und mit einem Rahmen *a* bedeckt (Fig. 62 bis 64), dessen Seitenwände aus porösem Material bestehen. Die Speiselösung tritt im Zwischenraum zwischen beiden Elektroden A^1 ein. Der Elektrolyt durchfließt den Rahmen

in seitlicher Richtung und wird bei g abgezogen. Eine Hilfsleitung h' gestattet es, auch den Anolyten abzuleiten.

Ausübung: Das Patent ist von den Inhabern des Aussiger Glockenverfahrens erworben worden und wird von denselben, wahrscheinlich aus taktischen Gründen, aufrecht erhalten. Eine Ausübung findet meines Wissens nicht statt.

Diskussion: Die Anordnung soll eine Verminderung des Zellenwiderstandes herbeiführen und ist insoweit recht zweckmäßig. Unrationell ist aber die Führung des Elektrolyten, die ein Arbeiten mit hohen Stromausbeuten ausschließt.

47. D.R.P. Nr. 109248. Ausgegeben den 10. März 1900 **R. Girouard** in Westbrook. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. Mai 1899 ab

Patentansprüche. 1. Speisevorrichtung für elektrolytische Apparate und dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem Zersetzungsgefäß und dem Vorratsbehalter ein Speisebehalter zwischengeschaltet ist, welcher mit dem Vorratsbehalter durch einen, die freie Bewegung der Flussigkeit hemmenden, engen Kanal verbunden und mit einem weiteren Auslaß zur freien Abfuhrung der zugeführten Flüssigkeit, ohne Stauung derselben, versehen ist, zum Zwecke, eine periodische Zufuhrung der Flüssigkeit zum Zersetzungsgefaß in kleinen, außer Zusammenhang miteinander stehenden Mengen zu bewirken

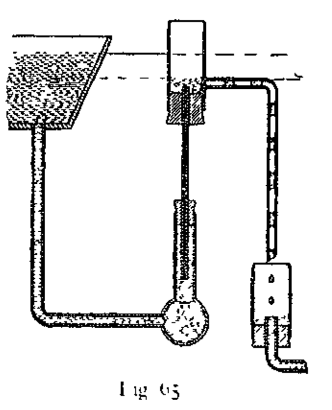


Fig 65

2. bis 4 unwesentliche Details der Anordnung

Beschreibung In wenig Worten besteht das gesteckte Ziel darin, die Speiselosung nicht in geschlossenem Strahle zufließen zu lassen, um Nebenschlussen aus dem Weg zu gehen. Es wird daher eine Anordnung getroffen, bei welcher die Losung Luft durch ein Rohr mitsaugt und sich deshalb in einzelne unzusammenhangende Tropfen auflöst. Siehe Fig 65

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es ist klar, daß man dasselbe Ziel erreicht, wenn man die Lösung aus einer Spitze frei herabtropfen läßt. (Dieses Patent ist mit dem Brit. Pat. 10205 von 1899 identisch.)

48. D. R. P. Nr. 111289. Ausgegeben den 21. Juni 1900. **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widnes (Lancaster, England). Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. Oktober 1898 ab.

Patentansprüche: 1. Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Drahtgewebe- oder eine perforierte Metallplatte *a* mit einer dünnen Lage *b* aus zeitweilig widerstandsfähigem Material, wie Papier oder Ton, bedeckt, hierauf eine Schicht *c* aus hartem bezw. dichtem Material, wie Portlandzement oder dergleichen, aufgelagert und schließlich eine Deckschicht *d* aus weichem oder porösem Material, wie Asbest, Schlackenwolle, Ton oder dergleichen, angeordnet und so ein geschichtetes Diaphragma gebildet wird, welches auf der einen Seite dicht und auf der anderen porös ist.

2. Die Herstellung einer Diaphragmenelektrode nach Anspruch 1 in der Weise, daß man als zeitweilig widerstandsfähiges Material eine lösliche Substanz verwendet.

3. Die Herstellung einer Diaphragmenelektrode nach Anspruch 1 bezw. 2 in der Weise, daß man als poröses Material eine Mischung aus Asbest und Kalk verwendet, die durch eine Lösung von Natriumsilikat gehärtet ist.

Beschreibung: Vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung der besonderen Diaphragmenkathode, wie sie bei der Elektrolyse von Salzen gemäß Patent 70047 angewendet wird.

Fig. 66.

Nach vorliegender Erfindung wird das Diaphragma aus zwei Schichten gebildet, welche durch eine dritte Schicht mit der Elektrode verbunden werden. Bei der Herstellung dieser Diaphragmenelektrode wird das Drahtnetz *a* (Fig 66) auf einem geeigneten Rahmen fest ausgestreckt und mit einer breiartigen, porösen oder schwammigen Substanz *b*, wie z. B. Ton oder Papier, bedeckt, welche geeignet ist, für einige Zeit eine haltbare Schicht zu bilden. Das harte und dichte Material *c* wird alsdann auf die Oberseite dieser Substanz aufgebracht. Gewünschtenfalls kann als Kathode auch perforiertes Metall benutzt werden. Da das harte und dichte Material dem elektrischen Strom einen hohen Widerstand entgegensetzt, empfiehlt es sich, dasselbe so dünn wie möglich herzustellen. Wenn auch für die Herstellung des Diaphragmas nach vorliegender Erfindung die Anwendung eines bestimmten Materials für

den harten und dichten Teil des Diaphragmas nicht Erfindungsgegenstand ist, so mag doch bemerkt werden, daß Portlandzement für diesen Zweck sich in vielen Fällen als geeignet erwiesen hat. Der Zement wird vorteilhaft in einer solchen Konsistenz angewendet, daß er mit Hilfe einer Bürste oder Kelle in Form eines dünnen, aber vollkommen zusammenhängenden Überzuges aufgebracht werden kann, jedoch kann er auch in Pulverform auf die poröse oder schwammige Substanz ausgebreitet und dann mit Hilfe eines nassen Pinsels zur Erhärtung gebracht werden. Nach der Aufbringung dieses Überzuges aus hartem und dichtem Material *c* wird eine Decke *d* aus weichem und porösem Stoff, z. B. Asbest, Schlackenwolle, Ton oder dergleichen, auf diesen Überzug aufgebracht In der Praxis hat sich ein Material aus Asbest und Kalk, der durch Sättigung mit einer Natriumsilikatlösung gehärtet wird, als vorteilhaft erwiesen. Sobald diese Diaphragmen in den Zellen der sogenannten horizontalen Form benutzt werden sollen, kann die Decke *d* aus losem Asbestbrei oder einem leichten amorphen Niederschlag (z B. Magnesiumsilikat) bestehen. In manchen Fallen kann man diese Materialien in solcher Menge benutzen, daß dadurch der Raum zwischen dem Diaphragma und der Anode ausgefullt wird.

Eine derartige Diaphragmenelektrode zeigt namentlich durch die Anordnung der porösen, schwammigen oder plastischen Schicht *h*, welche nur zeitweise widerstandsfähig ist, einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Sobald namlich dieses entfernbare Material nachtraglich entfernt ist, besitzt zwar das Diaphragma die äußeren Konturen der Kathode, aber es bildet sich ein gewisser Zwischenraum, der mit Flüssigkeit (Elektrolyt) durch kapillare Attraktion gefullt ist, es wird hierdurch genügend freier Durchgang fur Wasser aus dem kondensierten Dampf geschaffen, der zur Beseitigung der Alkalilosung benutzt wird. Wo dieser freie Durchgang zum Wegwaschen nicht vorhanden ist, geht die starke Alkalilauge infolge von Osmose in den Anodenraum, wo sie Chlorate bildet und die Kohlenanode zerstört, hierdurch wird Kohlensäure gebildet, die sich mit dem Chlor vermischt. Das in dem Kathodenraum befindliche Alkali wird ebenfalls verschlechtert, weil das Salz, welches infolge der Osmose von dem Anodenraum in den Kathodenraum tritt, sich mit Alkali mischt, wodurch das gewonnene Produkt weniger rein und in geringerer Ausbeute gewonnen wird

Der Zweck der weichen, schwammigen, porosen inneren Lage der eigentlichen Diaphragmas ist der, das Alkali festzuhalten, welches durch Osmose in die Anodenzelle zuruckgelangt, und seine leichte

Vermischung mit dem in der Anodenzelle vorhandenen Elektrolyten zu verhindern, so daß die osmotische Tätigkeit des Diaphragmas zuerst auf dieses Alkali wirkt und es zu der Kathodenseite des Diaphragmas zurückbringt, und zwar unabhängig von der elektrolytischen Osmose. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß die einfache Osmose mit gleicher Leichtigkeit das Alkali von dem Kathodenraum zu dem Anodenraum und umgekehrt führt, und daß diese Wirkung stets vor sich geht, gleichgültig, ob eine elektrolytische Tätigkeit vorhanden ist oder nicht; es muß daher alles, was die Entfernung des Alkalis von der Kathodenseite des Diaphragmas erleichtert, unter sonst gleichen Verhältnissen die Reinheit des Produktes erhöhen.

Um eine leichte Entfernung der Produkte der elektrolytischen Zersetzung von der Kathodenoberfläche zu ermöglichen, kann man auch zweckmäßig auf der Kathode vor ihrem Gebrauch einen Metalloxydniederschlag erzeugen oder auch die Oberfläche dieser Kathode mit einer dünnen Schicht einer löslichen Substanz bedecken, welche nach ihrer Auflösung einen kleinen Zwischenraum zwischen dem Diaphragma und dem die Kathode bildenden Drahtnetz freiläßt. Der Metalloxydniederschlag wird durch den elektrolitischen Strom zu Metall reduziert und erzeugt auf der Kathode einen rauhen oder schwammartigen Überzug, welcher die Wirkung der Kathode kräftiger und schneller gestaltet, das Entweichen des Wasserstoffs erleichtert, die Polarisation verringert und eine größere Kathodenoberfläche in Berührung mit der Flüssigkeit hält. Die Anoden können hierbei derart angeordnet werden, daß sie eine Art Rost bilden, auf welchem oder gegen welchen das zu zersetzende Salz ruht.

Ausübung und Diskussion im II. Teil.

49. D.R.P.Nr. 112818 Ausgegeben den 1 Sept 1900. **H. Carmichael** in Boston. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. Mai 1899 ab.

Patentansprüche: 1. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate und dergleichen mit auf einer drehbaren oder oszillierenden Welle angeordneten Speisepfeifen, welche die Speiseflüssigkeit aus einem Vorratsbehälter entnehmen und intermittierend an den zu speisenden Apparat abgeben, dadurch gekennzeichnet, daß die Raumverhältnisse zwischen dem Kopf und dem Rohr der Speisepfeifen so gewählt sind, daß der Flüssigkeitsinhalt der Pfeife C'

beim Beginn des Heraustretens der Schöpföffnung aus der in dem Vorratsbehälter *A* befindlichen Flüssigkeit größer ist, wie beim Beginne der Entleerung der Pfeife durch die Mündung *M* und beim Fortschreiten des Heraustretens der Schöpföffnung bis zum Beginne der Entleerung dauernd abnimmt, zum Zwecke einer gleichförmigen Speisung trotz schwankendem Flüssigkeitsniveau im Vorratsbehälter.

2. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vom Rohr der Schöpfpfeife abgewendete Kante der Schöpföffnung bei der Aufwärtsbewegung der Pfeife zuerst und vor der dem Rohre zugewandten Kante *L* aus der Flüssigkeit im Vorratsbehälter heraustritt.

Beschreibung: Es werden Speisepfeifen verwendet, welche den kurzen englischen Pfeifen in der Form ähnlich sehen, nur daß der weitere Pfeifenraum schief abgeschnitten ist. Die Pfeifen werden durch eine Welle mit Exzenter in oszillierende Bewegung um einen Punkt versetzt derart, daß der weitere Pfeifenraum sich bald senkt und in einem Vorratsgefäß schöpft, bald hebt und die geschöpfte Lösung durch den Pfeifenstiel ausfließen läßt. Die Anordnung wird so getroffen, daß die auf diese

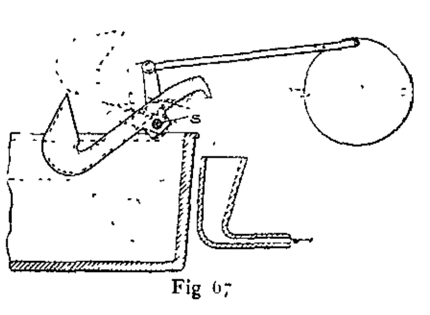


Fig. 67

Art beförderten Flüssigkeitsmengen unabhängig bleiben vom jeweiligen Niveaustande im Vorratsgefäß.

Ausübung: Diese Art der Speisung dürfte in der Anlage verwendet werden, die nach Carmichaels Verfahren (siehe S. 66 ff und II. Teil) eingerichtet ist. Das Patent ist identisch mit dem U. S. A. Patent 637851.

50. D. R. P. Nr. 113055. Ausgegeben den 28. August 1900. **James Hargreaves** in Farnworth-In-Widnes (Lancaster, England). Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 19. Januar 1899 ab.

Patentansprüche: 1. Apparat zur Ausführung der durch Patent Nr. 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen, gekennzeichnet durch die Anordnung einer Reihe geneigter, von der Wandplatte *c* bis zur Kathodenoberfläche *d* reichender Metallstreifen oder Platten *b* in der Kathodenkammer, wodurch die Kathode in dichter

Berührung mit dem Diaphragma gehalten und der kondensierte Dampf gegen die Kathodenoberfläche derart gerichtet wird, daß das Kathodenprodukt vollständig und leicht von der Kathode entfernt wird.

2. Der durch Anspruch 1 gekennzeichnete Apparat mit der Befestigung der geneigten Streifen an der Wandplatte dadurch, daß man diese Streifen in einen Kitt oder Zement einbettet, wobei gleichzeitig ein Wärmeverlust aus der Zelle vermieden wird.

3. Der durch Anspruch 1 bezw. 2 gekennzeichnete Apparat mit Auszahnungen oder Öffnungen an der unteren Kante *i* der schräg gerichteten Streifen oder Platten *b* derart, daß dem Dampfe oder den Gasen freier Durchgang über der Oberfläche der Kathode ermöglicht wird.

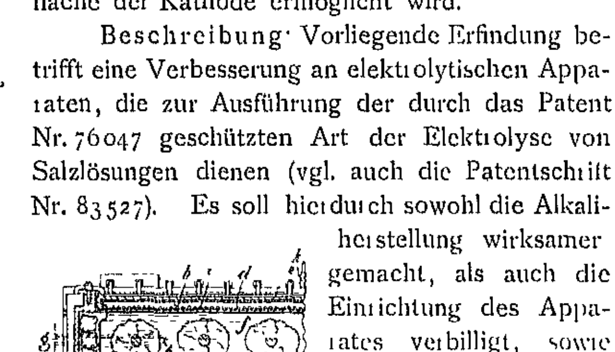


Fig. 68.

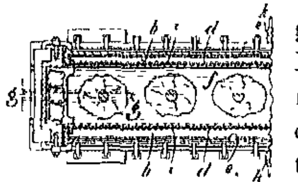


Fig. 69

Beschreibung: Vorliegende Erfindung betrifft eine Verbesserung an elektrolytischen Apparaten, die zur Ausführung der durch das Patent Nr. 76047 geschützten Art der Elektrolyse von Salzlösungen dienen (vgl. auch die Patentschrift Nr. 83527). Es soll hierdurch sowohl die Alkaliherstellung wirksamer gemacht, als auch die Einrichtung des Apparates verbilligt, sowie dessen Wirkung erleichtert werden.

Auf den Abbildungen ist ein Apparat mit der Verbesserung gemäß vorliegender Erfindung durch Fig. 68 und 69 im Querschnitt und in oberer Ansicht mit teilweisem Schnitt veranschaulicht.

In dem Kathodenraum *a* ist eine Reihe von Streifen *b* aus Kupfer oder einem anderen geeigneten Metall derart angeordnet, daß sie von der Wandplatte *c* nach der Kathode *d* zu abwärts geneigt sind. Diese Streifen veranlassen den kondensierten Dampf oder die sonstige im Kathodenraume gebildete Flüssigkeit nach der Oberfläche der Kathode zu fließen und das Alkali, sobald es auf dieser Oberfläche der Kathode und des Diaphragmas gebildet ist, vollständig und äußerst schnell fortzuwaschen. Um diese schrägen Streifen an der Wandplatte in ihrer Lage zu halten, werden sie in Kitt oder Zement *e* eingebettet, welcher außerdem als Wärmenichtleiter dient und so Wärmeverlust aus der Zelle verhindert.

Die schrägen Streifen b dienen auch dazu, die Kathode d in dichter Berührung mit dem Diaphragma zu halten. Die unteren Kanten i dieser schrägen Streifen sind mit geeigneten Auszahnungen oder Öffnungen versehen, damit der Dampf und die Gase freien Durchtritt zur Oberfläche der Kathode haben. Mit Hilfe der Injektoren kk wird Kohlensäuregas und Dampf in die Kathodenräume aa eingeführt.

Die angereicherte Salzlösung tritt durch Rohr g unten in die Anodenkammer f; die ausgebrauchte Lösung geht mit dem Chlor durch ein Rohr h, welches bis an den Flüssigkeitsspiegel reicht, von dem Anodenraume nach einem Behälter, wo das Gas von der Flüssigkeit getrennt und diese wieder mit Salz angereichert wird.

Um die Berührung zwischen der Kathode und dem Diaphragma vollständiger zu gestalten, kann die Drahtnetzkathode gewalzt werden, so daß die vorspringenden Drahtteile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden (vgl. Patentschrift Nr. 109485).

Ausübung und Diskussion siehe II. Teil.

51. D. R. P. Nr. 114391. Ausgegeben den 29. Okt. 1900. **Raphael Eycken** in Lille, **Charles Leroy** in Wasquehal und **René Moritz** in Lille. Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. Juli 1899 ab.

Patentansprüche: 1. Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem, bestehend in einer aus irgend einem Materiale hergestellten Platte mit vorspringendem Rande, welche oben und unten mit eventuell durch Auskehlungen miteinander verbundenen Kanalen (bb' bezw. cc') versehen ist, und der an der Innenfläche dieser Platte angeordneten, aus einem Drahtnetz oder einem gelochten, gewellten Blech oder aus einzelnen Kohlenstaben gebildeten eigentlichen Elektrode (gg').

2. Ein elektrolytischer Zersetzungsapparat, welcher mittels nach Anspruch 1 eingerichteter Elektrodenplatten unter Zwischenlegung von Diaphragmen filterpressenartig aufgebaut ist.

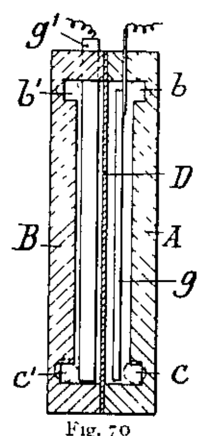


Fig. 70

Beschreibung: Der Apparat weist einige Ähnlichkeit mit der Seite 83 beschriebenen Anordnung Höpfners eine noch größere mit derjenigen Kellners Brit. Pat. 20713 von 1891 auf. Die filterpressenartig zusammen-

gepaßten Platten werden wie bei Kellner aus Isoliermaterial hergestellt und tragen keine Nuten, sondern lassen weite Räume frei, in denen die Kathoden *g* und die Anoden *g'* angeordnet sind. Das Diaphragma wird eingeklemmt. Die Speisung erfolgt durch die Kanäle *e*, *e'*, die Abführung durch *b*, *b'*. Es sollen Lösungen mit 100 g NaOH im Liter mit einer Ausbeute von 320 g pro Kilowattstunde gewonnen werden (die Zellenspannung wird leider nicht angegeben und so läßt sich die Stromausbeute daraus nicht berechnen, sie würde bei 4 Volt rund 85 % betragen).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Konstruktiv ist die Anordnung sauber, ohne Gegenbewegung des Elektrolyten können aber nur mäßige Stromausbeuten erzielt werden.

52. D. R. P. Nr. 116411. Ausgegeben den 22. Dezember 1900. **Société Anonyme Suisse de l'Industrie Elektro-Chimique „Volta"** in Genf (Schweiz). Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 21. März 1899 ab.

Patentansprüche. 1 Verfahren zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Teil des erzeugten Chlors außerhalb des elektrolytischen Apparates in regulierbarer Weise mit einem Teil des erzeugten Wasserstoffes verbindet, um die gerade notwendige Menge Salzsäure zur Zerstörung der in den Anodenkammern auftretenden Sauerstoffverbindungen des Chlors zu erhalten, und die so erzeugte Salzsäure kontinuierlich in diese Kammer einführt.

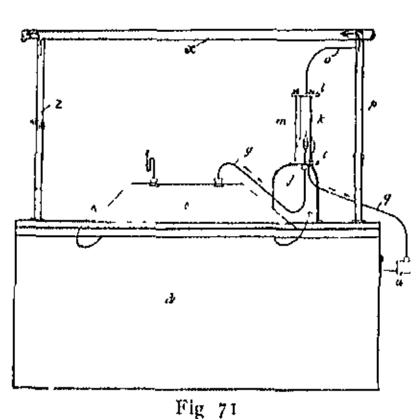


Fig 71

2. Eine Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, die mit einem oder mehreren elektrolytischen Apparaten verbunden werden kann, bestehend im wesentlichen aus einer Glocke oder dergleichen, die einen Teil des erzeugten Wasserstoffes aufnimmt und in regelbarer Weise mit einem aus einem allseitig geschlossenen Brenner bestehenden Chlorwasserstofferzeuger in Verbindung steht, in welchen durch eine geeignete

Rohrleitung ein Teil des erzeugten Chlors eingeführt und aus welchem die erzeugte Salzsäure durch ein geeignet angebrachtes Rohr in den Apparat zurückgeleitet wird.

Beschreibung: Die Art der Anordnung ist aus Fig. 71 wohl ohne weiteres ersichtlich.

Ausübung: In der Soc. Volta dient das Verfahren als Hilfsverfahren bei der Elektrolyse mit der Zelle Outhenin-Chalandres.

Diskussion. Die vorliegende Beschreibung drängt die Vermutung auf, daß die Anoden in den Zellen Outhenin-Chalandres schnell verzehrt werden, zu ihrem Schutze wird dann Salzsäure in den Anolyten geleitet, um das Alkali daselbst zu neutralisieren. Die Anoden werden dadurch vor schnellem Zerfall wohl bewahrt, man gibt aber eine entsprechende Menge Kathodenprodukt verloren. Ob es nicht einfacher wäre, flüssige Salzsäure etwa mit der Speiselösung zuzuführen, mag dahingestellt bleiben; es wurde dies bereits 1891 von Le Sueur patentiert (siehe Brit. Pat. Nr. 15050 vom 5. September 1891)

53. D R P. Nr. 121031 Ausgegeben den 20. Juni 1901 **Gustav Schollmeyer** in Dessau. Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes Patentiert im Deutschen Reiche vom 3 März 1900 ab.

Patentansprüche 1. Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes, dadurch gekennzeichnet, daß man Ätznatron- bezw. Ätzkalilauge, in welcher mit Salpetersäure vorbehandelte Kohle in irgendeiner Weise aufgelöst worden ist, in der positiven Zelle der Elektrolyse unterwirft, wobei durch Oxydation der gelösten Kohle Kohlensäure entsteht, welche die Bildung von Soda bezw. Pottasche bewirkt

2 Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens in der Weise, daß man Ätznatron- bezw. Ätzkalilauge in der positiven Zelle unter Benutzung von Anoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der Elektrolyse unterwirft, so daß gleichzeitig mit der Auflösung der Kohle deren Oxydation zu Kohlensäure und damit die Bildung von Soda bezw. Pottasche bewirkt wird

3. Die Ausführung des durch Anspruch 1 geschützten Verfahrens in der Weise, daß man Chlornatrium- bezw. Chlorkaliumlösung in der üblichen Weise, aber unter Benutzung von Kathoden, welche aus mit Salpetersäure behandelter Kohle bestehen, der

Elektrolyse unterwirft und die so in der negativen Zelle gewonnene Lauge dann in der positiven Zelle dem elektrischen Strome aussetzt.

Beschreibung: Soweit die Chloridelektrolyse hier ins Spiel kommt, soll sie lediglich kathodisch durchgeführt werden, um Alkali zu bilden, das mit anodisch entwickelter Kohlensäure neutralisiert werden soll.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das vorgesteckte Ziel ist durchaus nicht erstrebenswert, der Vorschlag ist kommerziell verkehrt, eine Diskussion der technischen Seite kann deshalb unterbleiben.

54. D. R. P. Nr. 121932. Ausgegeben den 5. Juli 1901. **Henri Albert Cohn** in Paris und **Edmund Geisenberger** in Chêne-Bourg. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 4. April 1900 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Ätzalkali und Chlor aus Chloralkalilösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse unter einer derart starken Abkühlung der Alkalichloridlösung, welche mit einer leichten und indifferenten Substanz, wie Naphta bedeckt sein kann, ausführt, daß das entstandene Ätzalkali sofort in fester Form ausgeschieden wird, und das feste Ätzalkali von der Lösung trennt, zum Zwecke, eine Vermischung des Ätzalkalis mit der Alkalichloridlösung und dem entwickelten Chlor zu verhindern.

2. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend im wesentlichen aus einem in einem Kühlraum um zwei hohle Zapfen drehbaren, mit einem Kratzmesser oder dergleichen versehenen und als Kathode dienenden Zylinder, in welchem zwei Gefäße derart angeordnet sind, daß das eine, zur Aufnahme der Anode dienende Gefäß mit dem einen hohlen Zapfen und das andere, zur Aufnahme des abgeschiedenen festen Ätzalkali dienende Gefäß mit dem anderen hohlen Zapfen in Verbindung steht.

Beschreibung: Ein mit Hohlzapfen versehener drehbarer Hohlzylinder bildet die Kathode, sein Innenraum dient als Kühlraum. Die Kühlung soll so energisch durchgeführt werden, daß das Ätzalkali sich sofort in fester Form abscheidet. Durch Kratzmesser soll es dann von der rotierenden Kathode entfernt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Vorschlag, den Elektrolyten abzukühlen, wurde schon im D. R. P. Nr. 53395 von Nahnsen vorgebracht (vgl.

Seite 21 f.), dieser begnügte sich auf ca. 0° abzukühlen, während die Abkühlung hier auf — 30° bis — 38° getrieben werden soll. Bei so tiefen Temperaturen ist aber die Elektrolyse undurchführbar, weil sich schon viel früher Kryohydrat bildet. Übrigens scheidet sich das Chlorid vor dem Hydroxyd ab.

55. D. R. P. Nr. 130 049. Ausgegeben den 1. Mai 1902. **Wilfred Barnes** in Lynn. Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse gasförmige Zersetzungsprodukte liefern. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Januar 1900 ab.

Patentanspruch: Vakuumapparat zur Elektrolyse von Lösungen, welche während der Elektrolyse vorzugsweise gasförmige Zersetzungsprodukte liefern, gekennzeichnet durch die kombinierte Anordnung von luftdicht verschließbaren Zersetzungszellen mit selbsttätig den Flüssigkeitsstand in den Zersetzungszellen regelnden, luftdicht geschlossenen Speisevorrichtungen und unterhalb der Zellen angeordneten, ebenfalls luftdicht geschlossenen Behaltern zum Auffangen des aus den Elektrodenkammern abfließenden gebrauchten Elektrolyten in der Weise, daß in diesen Behaltern gleichzeitig dasselbe Vakuum erzeugt werden kann, zum Zwecke, die Elektrolyse ununterbrochen und selbsttätig zu gestalten.

Beschreibung: Das Evakuieren ist aus dem D. R. P. 30 554, Seite 17 bekannt. Hier sollen sämtliche Kammern an dieselbe Vakuumleitung geschlossen werden, offenbar um Überdruck, Niveauschwankungen usw. auszuschließen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: siehe Diskussion Seite 17.

56. D. R. P. Nr. 133 186. Ausgegeben den 9. Juli 1902. **André Brochet** und **Georges Ranson** in Paris. Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien auf elektrolytischem Wege. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 6. August 1901 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von Atzalkalien auf elektrolytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenflüssigkeit eine wässerige Alkalichloridlosung und als Anodenflussigkeit eine wenigstens 130 g Alkalisulfid im Liter enthaltende Alkalichloridlösung zur Verwendung gelangt.

Beschreibung. Die Elektrolyse wird bei 40° mit 400 bis 500 Ampères Anodenstromdichte durchgeführt. Die Zelle wird durch ein Diaphragma unterteilt. Im Anodenraum bildet sich erst

ein Polysulfid, aus dem Schwefel durch Steigerung der Stromdichte abgeschieden wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Alkalisulfide reagieren alkalisch, ein Anodenangriff wird also wohl auch in solcher Lösung erfolgen. Scheidet sich Schwefel anodisch ab, so kann er Übergangswiderstände bilden. Kommerziell dürfte das Verfahren nicht lohnend sein, auch dann nicht, wenn es glatt durchführbar sein sollte.

57. D. R. P. Nr. 141187. Ausgegeben den 25. Mai 1903. **Österreichischer Verein für Chemische und Metallurgische Produktion** in Aussig. Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 17. Januar 1900 ab.

Patentansprüche: 1. Ein Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride, bestehend aus einzelnen oder zu mehreren in ein entsprechend geformtes, als Bad oder Wanne dienendes, mit einem Ablauf versehenes Gefäß eingesetzten Zellen, die so eingerichtet und angeordnet sind, daß außerhalb und seitlich der aus einem für Flüssigkeiten undurchlässigen Material gefertigten Zelle, die oben geschlossen und unten offen ist, die Kathode, innerhalb dagegen die horizontal gelagerte Anode und über dieser die Zufuhrstellen für die Elektrolytlösung sich befinden, dadurch gekennzeichnet, daß der Anodenkörper, der unter Umständen auch mit Durchbrechungen versehen sein kann, den Horizontalquerschnitt der Zelle so vollständig ausfüllt, daß die Kommunikation zwischen dem Zellenraum oberhalb der Anode und dem Raum unterhalb derselben nur durch enge Spalten vermittelt wird, zu dem Zweck, daß die in den Raum oberhalb des Anodenkörpers zugeführte Elektrolytlösung nur durch diese Spalten in den Raum unterhalb der Anode herabfließen kann, und auf diesem Wege durch die am Anodenkörper entwickelten und von diesem aufsteigenden Chlorblasen stetig mit der im Gehalt an Alkalichlorid bereits geschwächten Anodenlauge innig und gleichmäßig vermischt wird.

2. Eine Ausführungsform des durch den Anspruch 1 geschützten Apparates, bei welcher der Vertikalabstand der unteren Anodenfläche von dem Niveau des unteren Zellrandes mindestens 0,5 cm für jedes zu erzielende Prozent an Alkalihydrat in der ablaufenden alkalischen Lauge beträgt.

Beschreibung: In der britischen Patentschrift 16129 vom Jahre 1898 ist ein Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien beschrieben, welches dazu bestimmt ist, unter Anwendung horizontal liegender Kathoden und Anoden, von denen letztere in unten offenen, oben geschlossenen, in ein äußeres Gefäß eintauchenden Zellen mit parallelen undurchlässigen Wänden so untergebracht sind, daß zwischen der unteren Fläche der Anode und dem Niveau des unteren Zellrandes ein beträchtlicher Abstand bleibt, während die Kathoden sich an der Außenseite der Zellen befinden, den kontinuierlichen Betrieb der Elektrolyse von Chloralkalilösungen bei möglichst hoher Stromausbeute und gleichzeitiger, weitgehender Anreicherung der resultierenden Ätzalkalilauge unter möglichster Schonung des Anodenmaterials praktisch durchführbar zu gestalten.

Zur Erreichung dieses Zieles wird die frische konzentrierte Elektrolytlösung kontinuierlich oder in kurzen Intervallen unter möglichst gleichmäßiger Verteilung über den ganzen Horizontalquerschnitt der Zelle in den Anodenraum, und zwar oberhalb des Anodenkörpers eintreten gelassen, während in gleichem Maße die Kathodenlauge aus dem äußeren Gefäße durch einen Überlauf abtropfen gelassen wird. Es wird damit bezweckt

1. Eine möglichst innige, durch die von der Anode aufsteigenden Chlorblasen bewirkte Vermengung der nachgefüllten, mit der im Anodenraum schon vorhandenen, im Elektrolytgehalt geschwächten Lauge und somit die Erhaltung einer möglichst gleichbleibenden Konzentration der letzteren und wird dadurch die bei fortschreitender Verarmung der Lauge im Elektrolytgehalt eintretende, für die Anoden verderbliche Sauerstoffentwicklung vermieden

2. Eine stetige, gleichmäßige Abwärtsbewegung der zwischen der unteren Fläche der Anode und dem unteren Rande der Zelle befindlichen Flüssigkeit, wodurch erreicht wird, daß bei richtiger Regulierung des Zulaufes diese Abwärtsbewegung der Flüssigkeit mit derselben Geschwindigkeit stattfindet, mit welcher das aus dem Kathodenraum bezw. dem unteren Teile des Innenraumes der Zelle infolge der Ionenwanderung der Anode zustrebende Alkali nach aufwärts wandert und somit die Lage der Trennungszone zwischen der Anoden- und der Kathodenlauge in einem bestimmten, gleichbleibenden Abstande von der Anode erhalten wird, was in den Stand setzt, die die Stromausbeute beeinträchtigende und die Zerstörung der Anodensubstanz bedingende Bildung von Hypochloriten und Chloraten in der Umgebung der Anode zu verhindern; endlich

3. die Ausbildung einer zwischen der erwähnten Trennungszone und dem Niveau des unteren Randes der Zelle auftretenden Schichtung d. i. einer Folge von stetig ineinander übergehender, horizontaler Flüssigkeitsschichten, welche entsprechend dem Dichtenunterschiede am tiefsten Punkte den angestrebten Maximalgehalt an Ätzalkali zeigen, nach aufwärts aber an Alkaligehalt abnehmen und in der erwähnten Trennungszone, in der sie an die freies Chlor enthaltende Anodenlauge grenzen, ein Minimum an Ätzalkali enthalten, wodurch die Aufgabe gelöst erscheint, eine stark angereicherte Alkalilauge herzustellen und dennoch die durch Diffusion des freien Alkalis in die Umgebung der Anode entstehenden Verluste nahezu völlig zu vermeiden.

Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens, welches als das beste und einfachste unter den ohne Anwendung von Quecksilberkathoden arbeitenden Verfahrungsarten für die Elektrolyse von Alkalichloriden erkannt wurde, wurde nun gefunden, daß zur Sicherung des vollen Erfolges in der Ausführung dieses Verfahrens die Anwendung eines Apparates von ganz bestimmten Konstruktionsverhältnissen notwendig ist, und wurde insbesondere festgestellt, daß

1. der Anodenkörper den Horizontalquerschnitt der Zelle so weit ausfüllen muß, daß die oberhalb desselben zufließende Elektrolytlösung nur durch enge Zwischenräume, welche sich entweder zwischen der Anode und der Zellwand oder, bei Anwendung mehrerer Anoden, zwischen diesen, oder endlich im Körper der Anode selbst (als Löcher, Schlitze, Spalten und dergl.) befinden, nach abwärts bewegen kann, da nur auf diese Weise ohne Anwendung anderer Hilfsmittel eine innige Durchmischung der zufließenden Elektrolytlösung mit der schon vorhandenen, die Anode umgebenden Lauge durch Vermittlung der durch dieselben Zwischenräume aufsteigenden Chlorblasen erreichbar ist,

2. ein ganz bestimmtes Verhältnis zwischen dem Abstande der unteren Anodenfläche und dem Niveau des unteren Zellrandes bei gegebenem Horizontalquerschnitt der Zelle und dem Alkaligehalte der erzielten Ätzalkalilauge bestehen muß, so daß zur Erreichung des Maximums des Alkaligehaltes ein bestimmtes Maß dieses Abstandes eingehalten werden muß, und zwar wurde gefunden, daß dieser Abstand mindestens 0,5 cm für jedes Prozent Alkalihydrat in der abfließenden Kathodenlauge betragen muß. Selbstverständlich hat die Einhaltung der unter 2. angeführten Bedingung nur dann Erfolg, wenn durch die unter 1. normierte An-

ordnung der Anode für den Zufluß vollkommen gleichmäßig gemischter Elektrolytlösung aus dem Raum oberhalb der Anode in den Raum unter derselben gesorgt ist, da bei unregelmäßigem und nicht in der angegebenen Weise erfolgendem Zufluß sofort eine Störung in der normalen Schichtenbildung unter der Trennungszone und damit eine Veränderung in dem Zusammensetzungsverhältnisse der unteren, das Ätzalkali enthaltenden Schichten eintritt.

Einen nach diesen Grundsätzen konstruierten Apparat stellt Fig. 72—78 dar.

In derselben ist Fig. 72 der Längsschnitt, Fig. 73 der Querschnitt, Fig. 74 die Seitenansicht, Fig. 75 die Oberansicht einer einzelnen Zersetzungszelle. Dieselbe bildet einen im Verhältnis zu seiner Länge schmalen, unten offenen, oben geschlossenen Kasten

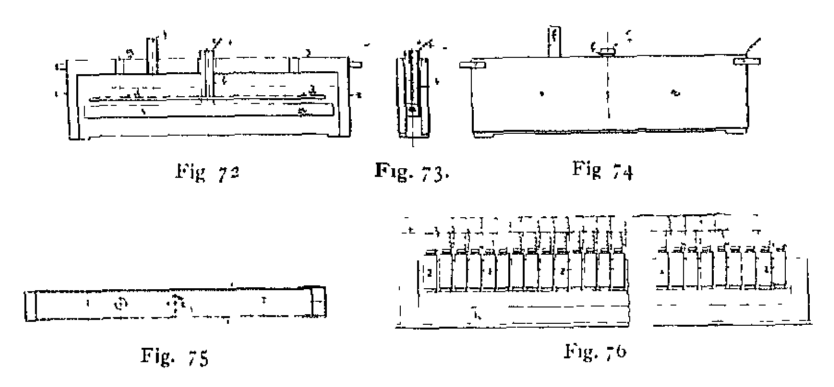


Fig. 72 Fig. 73. Fig. 74

Fig. 75 Fig. 76

aus Eisenblech, welcher inwendig mit einer den elektrischen Strom nichtleitenden und für Flussigkeiten undurchlässigen Schicht derart ausgekleidet ist, daß dieselbe den Blechrand nach unten etwas überragt. Der horizontal liegende Kohlestab *a* bildet die Anode, seine senkrechten, ebenen Seitenflächen schließen an die Innenflache der Zelle so an, daß nur ein nach Millimetern bemessener Zwischenraum frei bleibt, ebenso reichen auch die Endflachen des Kohlenstabes bis fast zur Berührung an die inneren Stirnwande des Kastens heran (in Fig. 72) ist der Zwischenraum noch verhaltnismaßig zu groß gezeichnet). Die Anode erhalt ihren Strom durch das mit ihr fest verbundene Kohlenstück *b*, welches, um jegliche Gasentwicklung an seiner Oberflache zu verhindern und es vor allen zerstörenden Einflussen zu schützen, mit einem isolierenden Uberzug versehen ist. Dieses Kohlenstuck dient gleichzeitig fur die Zuführung der frischen Elektrolytlösung und ist darum als Röhre ausgebildet, indem es einen zentralen Kanal *c* trägt, welcher mit

ıgesetzten Verteilungsröhren *d* kommuniziert, die in nung oberhalb des Anodenkörpers mit diesem parallel .rch eine Anzahl in diesen Verteilungsröhren angebrachter kleiner, entsprechend dimensionierter Löcher wird die in den Hohlraum des senkrechten Kohlenstückes eingeführte Elektrolytlösung möglichst gleichmäßig über den horizontalen Querschnitt der Zelle verteilt.

Selbstverständlich ist diese Verwendung des senkrechten Kohlenstückes zu dem doppelten Zwecke der Stromzuführung und Zuleitung der Elektrolytlösung kein wesentliches Merkmal des Apparates und kann ebenso wie die oberhalb des Anodenkörpers angebrachten horizontalen Verteilungsröhren durch eine andere Einrichtung, welche die gleichmäßige Verteilung der Elektrolytlösung über dem Anodenkörper sichert, ersetzt werden.

Als Kathoden dienen bei Anwendung von Eisenblechzellen die Außenwände der Zelle, so weit sie in die Flüssigkeit eintauchen,

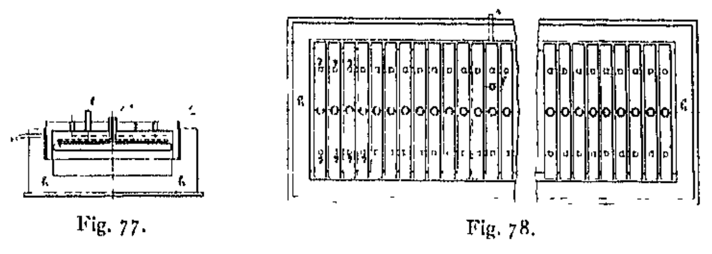


Fig. 77. Fig. 78.

doch können dieselben bei Wahl eines nichtleitenden Materials für die Herstellung der Zellen auch getrennt von dieser angebracht werden, und müssen dieselben dann oberhalb des unteren Randes der Zelle nächst der Außenwand derselben zu liegen kommen

Die Öffnungen *f* und *g* in der Decke der Zelle dienen für den Abzug des Chlorgases, und zwar ist *f*, wie aus Fig 78 hervorgeht, nur bei je einer Zelle eines aus mehreren Zellen bestehenden Bades angebracht und dazu bestimmt, die Leitung aufzunehmen, welche das Chlorgas seiner weiteren Bestimmung zuführt, während die Offnungen *g* für die Aufnahme von Rohrverbindungen bestimmt sind, durch welche das Chlorgas von Zelle zu Zelle übertreten kann. Fig. 76 ist der Längsschnitt, Fig. 77 der Querschnitt, Fig 78 die Oberansicht eines aus einer größeren Anzahl Zellen zusammengestellten Bades. Die Zellen sind in einen aus isolierendem Material hergestellten oder mit solchem ausgekleideten Kasten *h* so eingesetzt, daß unterhalb derselben und seitlich genügender Raum für die Aufnahme der alkalischen Lauge vorhanden ist. Der für

alle Zellen eines Bades gemeinsame Ablauf i bedingt die Höhe des Flüssigkeitsniveaus in den Zellen, welche so bemessen ist, daß die Flüssigkeit im Innern der Zelle mehrere Zentimeter über dem Verteilungsrohre für den frischen Elektrolyten steht.

Ausübung: siehe II. Teil.

Diskussion: Der technische Teil wird im II. Teil diskutiert. Vom patentrechtlichen Standpunkte ist es überraschend, daß auf vorliegende Anmeldung ein D. R. P. erteilt wurde; denn die Anordnung war im Brit. Pat. 12149 vom Jahre 1896 bereits gegeben. Daß man die Kohlenanoden den Querschnitt des Anodenraumes möglichst vollständig ausfüllen läßt, ist aber etwas so Selbstverständliches und allen Verfahren (vgl. z. B. die Hargreaves-Bird-Zelle) so Gemeinsames, daß es nicht patentfähig erscheinen sollte. Den Ausschlag für die Erteilung gab wohl der Umstand, daß es dem Anmelder gelang, endlich auf dem schon so oft, aber bisher so erfolglos beschrittenen Wege, einen technischen Erfolg zu erzielen, dem denn auch alle Anerkennung gezollt werden muß.

58 D. R. P. Nr. 142245. Ausgegeben den 2. Juli 1903. **Dr. Willy Bein** in Berlin. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen — Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. Dezember 1898 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen in einem Apparat, welcher eine, die horizontal gelagerte Anode umgreifende, aus stromundurchlässigem Material gefertigte Glocke enthält, an deren Seiten die Kathoden angeordnet sind, darin bestehend, daß zwecks Verhinderung unregelmäßiger Ausbreitung der Lauge nach dem Anodenraum und damit zur Erzielung der getrennten Gewinnung hochprozentiger Zersetzungsprodukte die Kathodenlauge an mehreren an dem Apparat symmetrisch verteilten Abflußöffnungen abgeleitet wird.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß die Kathodenlauge unabhängig von der zufließenden Menge frischen Elektrolyts mit Hilfe einer bei wechselndem Niveau stets gleichmäßig wirkenden, schwimmenden Hebervorrichtung in Verbindung mit einem in dem Anodenraum endenden Überlauf in der Weise abgeleitet wird, daß die Grenzschicht zwischen der konzentrierten Laugenschicht und der darüber gelagerten Schicht in gleicher Lage gehalten wird.

3. Ein Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2 (Fig. 79), gekennzeichnet durch einen doppelwandigen Kathodenbehälter VT, zwischen dessen Wandungen die

Kathodenlauge durch eine Anzahl an der Innenwandung T ringförmig angeordneter Löcher O eintritt, während sie durch ein am Boden der äußeren Wandung v geeignet angebrachtes und mit einem heberförmigen Niveauschwimmer LM verbundenes Rohr K auszutreten vermag.

4. Ein Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 und 2, gekennzeichnet durch eine am unteren Ende verengte Anodenglocke, deren Verengung aus stromdurchlässigem Material besteht, wobei symmetrisch zum Apparat am Boden des Kathodenbehälters Öffnungen zur Ableitung der Kathodenlauge angeordnet sind.

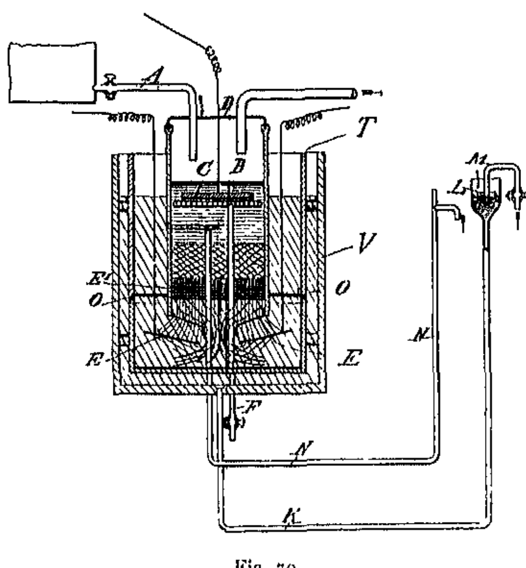


Fig. 79.

Beschreibung: An der Hand der Fig. 79 wird die Art der Anordnung aus den Patentansprüchen ohne weiteres verständlich. Auf den Figuren versinnlichen E die Kathoden, B den Anodenraum, A die Speiseleitung, D die Anodenglocke, F ist ein (überflüssiges) Ableitungsrohr für den Anolyten.

Ausübung: Das Patent ist von den Inhabern des Glockenverfahrens erworben worden, Patentanspruch 1 dürfte ausgeübt werden, näheres siehe II. Teil.

Diskussion: Die symmetrische Anordnung mehrerer Abflüsse dürfte zweckmäßig sein, wenn man große Bäder (mit vielen Glocken) anwendet. Die weiteren Details betreffen Komplikationen, die kaum einen Vorzug aufweisen.

59. D. R. P. Nr. 144392. Ausgegeben den 19. September 1903. **Hermann Cuénod** und **Charles Fournier** gen. Mongin in Genf. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. Dezember 1901 ab.

Patentansprüche: 1. Ein Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien, behufs Gewinnung von Chlor und Alkali ohne gleichzeitige Bildung von Sauerstoffverbindungen des Chlors unter Benutzung einer zwischen die Kathoden- und Anodenzelle gebrachten Mittelzelle und Speisung jeder der drei Zellen für sich, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt der Mittelzelle *m* mit einem Metallsuperoxyd versetzt wird und unter Erwärmung dieses Elektrolyten die Höhenunterschiede zwischen den Flüssigkeitssäulen der Mittelzelle *m* und der Kathodenzelle *k* einerseits und der Mittel- und der Anodenzelle *a* andererseits so bemessen werden, daß vermöge der Osmose die Kathoden- und die Anodenflüssigkeit in einem ihre gegenseitige Absättigung zu Alkalichlorid bedingenden Verhältnis in die Mittelzelle eindringen, zum Zwecke, durch ihre Verbindung eine Neubildung des Elektrolyten in der Mittelzelle *m* herbeizuführen.

2. Ein Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenflüssigkeit durch mehrere voneinander getrennte Zellen von derart verschiedener Höhe des hydraulischen Druckes oder Gegendruckes strömt, daß die Differenz zwischen Außen- und Innendruck mit dem zunehmenden Gehalt der Flüssigkeit an Ätznatron wächst.

3. Ein Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenflüssigkeit in mehrere übereinander liegende, miteinander kommunizierende Flüssigkeitssäulen zerlegt und die frische Salzlösung in die oberste Abteilung geleitet wird, während der Gehalt an Ätzalkali nach unten hin zunimmt, zum Zwecke, den einzelnen Säulen einen ihrem Gehalte an Ätzalkali entsprechenden, nach unten wachsenden Gegendruck der Mittelzelle entgegenzusetzen.

4. Ein Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen übereinander liegenden Abteilungen der Kathodenzelle von dem Inhalt der Mittelzelle durch poröse Wände von verschiedener, von oben nach unten zunehmender Stärke getrennt werden.

Beschreibung. Auf Fig. 80 bedeuten *a* die Anodenzelle, *k* die Kathodenzellen, *m* die Mittelzelle, *p* und *p'* ihre porösen Zwischenwände. Es können die Drucke in den Zellen *a* und *m* nicht bloß durch verschiedene Höhe des Flüssigkeitsstandes in den Zellen selbst geregelt werden, sondern besonders dadurch, daß die geschlossenen Zellen unter verschiedenen hydrostatischen Druck gesetzt werden, der durch die Höhenanordnung der einzelnen Speise-

älter geregelt werden kann. Die Diaphragmendicke soll hodenseite von oben nach unten stufenweise zunehmen 80). In der Mittelzelle wird Kobaltsuperoxyd eingebracht, dazu am besten Bimssteinstücke mit Kobaltnitrat, glüht lt sie lose in den Raum *m*.

bung: unbekannt.

ıssion: Die Zelle ist viel zu kompliziert, die Anwen-oppeldiaphragmen resp. von Mittelzellen hat wenig Zweck die Spannung. Das Zurückführen von Alkali aus der

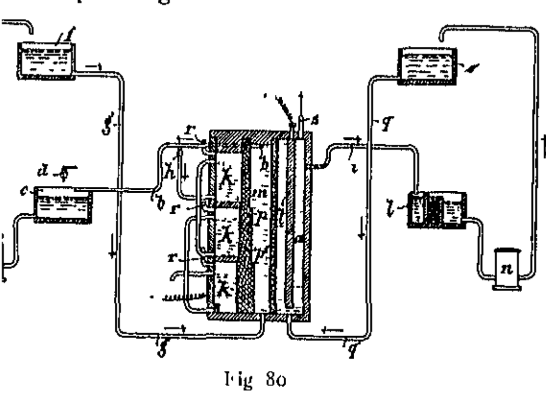


Fig 80

er in den Kathodenraum wird auf dem vorgeschlagenen Ausbeute nur wenig erhöhen. Besser ist es, die Bildung hlorit durch rationelle Anordnung (Hargreaves-Bird, ahren, Le Sueur, Carmichael usw.) nach Möglichkeit zu oder auszuschließen, als gebildetes Hypochlorit zu zer- Kathodenprodukt derart verloren zu geben. Besser als statische Drucke zu erzeugen, die jedes Diaphragma nüssen, ist es, wie Hargreaves und Bird den hydrosta-ck nur von einer Seite wirken zu lassen usf

Nr. 146101. Ausgegeben den 30. November 1903. **n Cuénod** und **Charles Fournier** gen. Mongin in Genf. htung zur Elektrolyse mit einer zwischen Ka-ı- und Anodenzelle eingeschalteten Mittelzelle. entiert im Deutschen Reiche vom 22. Dez. 1901 ab

tansprüche: 1. Eine Vorrichtung zur Elektrolyse mit ıen Kathoden- und Anodenzelle eingeschalteten Mittel-rch gekennzeichnet, daß die porösen Wandungen der us durchbrochenen, aufeinander gelegten Scheiben aus

Asbest oder ähnlichen Stoffen bestehen, die eine zentrale, eine der beiden Elektrodenzellen bildende Durchbrechung und peripherische, die Mittelzelle bildende Durchbrechungen besitzen, wobei die andere Elektrodenzelle durch den von dem umgebenden Gefäßmantel freigelassenen Ringraum gebildet wird.

2. Eine Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenzelle durch Zwischenböden ihrer Höhe nach in mehrere Abteilungen geteilt ist, deren jede am oberen Ende mittels einer Rohrleitung mit dem unteren Teil der darunter liegenden in Verbindung steht.

Beschreibung: Eine nähere Beschreibung erübrigt sich wohl, siehe Fig. 81.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Zelle wird nicht einfacher und nicht besser als die vorige.

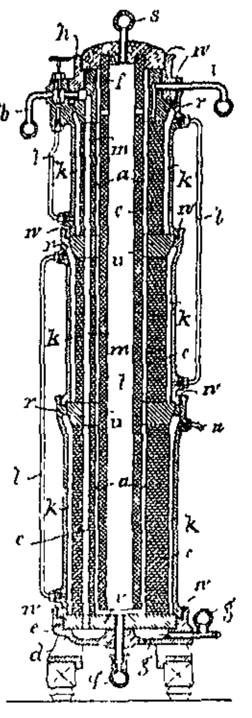


Fig. 81.

61. D. R. P. Nr. 150354. Ausgegeben den 12. November 1904. **Henri Michel Granier** in Asnières. Verfahren zur Darstellung von reinem Kupfersulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Ätzalkali und Salzsäure mit Hilfe der Elektrolyse. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 16. April 1903 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Darstellung von reinem Kupfersulfat unter gleichzeitiger Gewinnung von Ätzalkali und Salzsäure mit Hilfe der Elektrolyse unter Verwendung einer Anode aus Kupfer oder einer Kupferlegierung, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt an der Kathode aus einer Lösung von Alkalichlorid und an der Anode aus einer Kupferchlorür enthaltenden Lösung von Alkalichlorid besteht, zum Zwecke, neben dem an der Kathode entstehenden Alkalihydroxyd an der Anode eine Abscheidung des Kupfers in dem Maße, wie es in Lösung geht, in Form von unlöslichem Kupferchlorür zu erhalten, welcher auf bekannte Weise in Kupfersulfat übergeführt wird.

Beschreibung: Das Chlor soll unmittelbar bei seiner Bildung an das Kupfer gebunden werden, dadurch sollen Stromverluste durch Hypochloritbildung ausgeschlossen werden. Die Anoden

werden von Diaphragmen umgeben, von Kathoden eingeschlossen und gehen beiderseitig in Lösung.

Es wird in 25 proz. Salzlösung bei 30° mit 10000 Ampere(?) Stromdichte (pro Quadratmeter) gearbeitet. In dem Anodenraum setzt man dem Elektrolyten von Haus aus 2 bis 3% Cu_2Cl_2 zu. Die Kathoden sind aus Eisen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Durch Überführung werden wohl auch OH'-Ionen in Anodennähe gelangen, dann bildet sich Kupferoxydul, bei steigendem Alkaligehalt werden Kupferanoden passiv und es tritt Sauerstoff an ihnen auf.

62. D. R. P. Nr. 160750. Ausgegeben den 7. Juni 1905. **C. Arzano** in Forest bei Brüssel. Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Flüssigkeiten jeder Art. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 24. September 1902 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Flüssigkeiten jeder Art, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Seiten eines Diaphragmas mittels dünner Flüssigkeitsschichten in der Weise berieselt werden, daß letzteren zwar von den nahe an das Diaphragma heranreichenden Elektroden Gelegenheit zur Stromaufnahme geboten wird, daß aber die Flüssigkeiten weder auf das Diaphragma noch auf die Elektroden einen wesentlichen Druck ausüben können

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Diaphragma zwischen seitlich durchbrochenen, mit ihren wirksamen Flachen nahe an das Diaphragma hieranreichenden Elektroden angeordnet ist.

3. Vorrichtung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die durchbrochenen Elektroden aus jalousieartig übereinander liegenden, zu dem Diaphragma geneigten und bis nahe an letzteres heranreichenden Elementen bestehen, deren untere Enden die wirksamen Teile der Elektroden bilden, zum Zwecke, die Berieselungsflüssigkeiten gegen die Diaphragmaflächen zu halten, nur in deren Nahe den elektrischen Strom überzuführen und das Entweichen der Gase nach der Seite zu gestatten.

Beschreibung. Eine nähere Beschreibung des durch die Ansprüche wohl gekennzeichneten und durch die Fig. 82 erläuterten Verfahrens erübrigt sich wohl; *d* sind die Diaphragmen, *e*, *f* die Elektroden, *l* die Speisegefäße.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das Verfahren weist im Prinzipe eine gewisse Analogie mit dem D.R.P. Nr. 73651 (siehe S. 44) auf. Auch hier fließt der Elektrolyt viel zu schnell vorbei, man müßte ihn denn

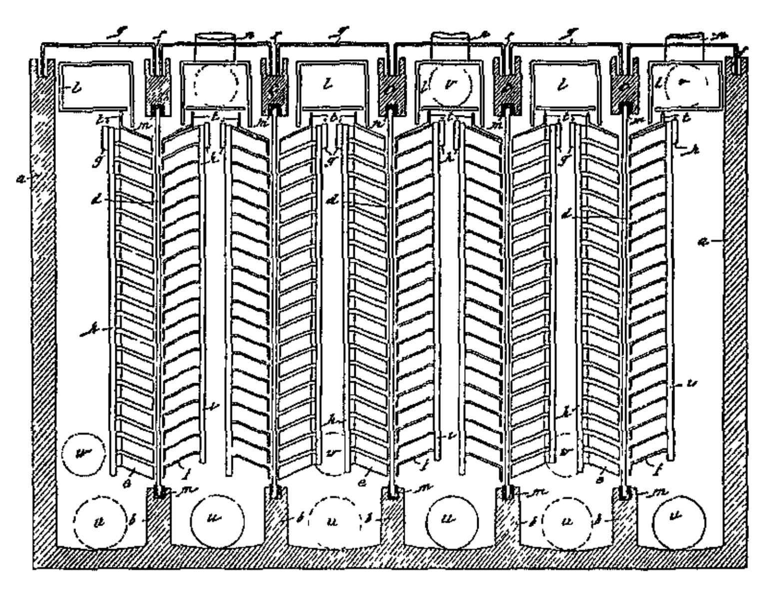


Fig 82

eine sehr hohe Strecke herabrieseln lassen, dann würde die Ausbeute im unteren Teil, in welchem der Elektrolyt stark alkalihaltig wurde, doch eine schlechte sein.

63 D. R. P. Nr. 160007. Ausgegeben den 13 Juni 1905 **Joseph Heibling** in Fos (Ober-Garonne) Verfahren zur Herstellung von Atznatron und Atzkali, Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse wasseriger Lösungen von Alkalichloriden. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 12. Juli 1903 ab

Patentanspruch. Verfahren zur Herstellung von Atznatron und Atzkali, Chlor und Wasserstoff durch Elektrolyse wasseriger Losungen von Alkalichloriden in zwei aufeinander folgenden Operationen und unter Verwendung versilberter Elektroden, gekennzeichnet durch die Verwendung von unmittelbar nebeneinander gemeinsam in die zu elektrolysierende Alkalichloridlösung tauchenden Kohlenelektroden, sowie solchen aus versilbertem Blei, das mit einer großen Anzahl von Öffnungen, die mit porösem Silber ausgefüllt sind, versehen ist.

Beschreibung: Kochsalzlösung wird mit Anoden aus versilbertem Blei und mit Kohlenkathoden elektrolysiert, es bildet sich kathodisch Ätznatron, anodisch Chlorsilber. Der Prozeß wird nun unterbrochen, das Produkt wird aus der Zelle entfernt und durch frische Kochsalzlösung ersetzt. Nun kehrt man die Pole um und schaltet den Strom wieder ein. Das Chlorsilber bildet nun die Kathode und wird wieder zu Silber reduziert, während Chlor an der Kohlenanode entweicht. Nach völliger Reduktion der Kathode wird wieder umgepolt und der Prozeß beginnt von neuem. Trotz der Löslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalzlösung sollen Silberverluste nicht vorkommen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Vorschlag ist äußerst originell, gegen die technische Durchführbarkeit erheben sich aber manche Bedenken. das Chlorsilber dürfte als Übergangswiderstand den Stromdurchgang hemmen und die Spannung erhöhen. Die Elektrolyse dürfte kaum ohne Diaphragma durchführbar sein, sonst gelangt auch bei kurzer Elektrolyse, kraft der durchmischenden Wirkung der aufsteigenden Gasblasen, Alkali an die Anode und führt, bei höherer Alkalikonzentration zur Sauerstoffentwicklung. Silberverluste scheinen unvermeidlich zu sein. Das stete Unterbrechen und Umpolen ist im Laboratorium zwar eine einfache Sache, im Großen eine schwierige Operation. Zur Gewinnung der gleichen Menge Alkali muß bei dieser stufenweisen Operation die doppelte Strommenge durchgesandt werden wie sonst. Der Anmelder erwartet allerdings, daß die Spannung in beiden Phasen durch Depolarisation (Chlorsilberbildung und Reduktion) entsprechend vermindert wird (er nennt eine Badspannung von 2,5 Volt) und hofft dadurch, daß er bei niederer Spannung arbeitet, offenbar etwa mit derselben Energiemenge auszukommen; diese Hoffnung dürfte aber, wie eingangs bemerkt, dadurch vereitelt werden, daß die Spannung durch schlechtleitende Chlorsilberkrusten wesentlich erhöht werden dürfte

64. D. R. P. Nr. 162361. Ausgegeben den 11 November 1905 **Consortium für elektrochemische Industrie.** G. m. b. H. in Nürnberg. Verfahren der Elektrolyse in mit Diaphragmen ausgerüsteten Zellen — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. April 1903 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren der Elektrolyse in mit Diaphragmen ausgerüsteten Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke einer gründlichen Auslaugung des Diaphragmas von katho-

dischen Reaktionsprodukten frischer Elektrolyt vom Anodenraum her, oder von dem ihm zunächst liegenden Teile des Diaphragmas her, durch innerhalb des Diaphragmas senkrecht oder nahezu senkrecht zur Bewegungsrichtung der Diffusionslinie verlaufenden Kanäle oder dergl. im Zickzack in den Kathodenraum geführt wird.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß keilförmige Diaphragmenblöcke in der Weise übereinander gelegt werden, daß die zwischen ihnen befindlichen Spalten einen zickzackförmigen Weg für den an der Anodenseite zugeführten Elektrolyten bilden.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß rechtwinklige Diaphragmenblöcke, nach Art eines Ziegelmauerwerkes gegeneinander versetzt, übereinander geschichtet werden, so daß der von der Anodenseite einströmende Elektrolyt auf seinem Wege zum Kathodenraume die einzelnen Diaphragmenblöcke allseitig umspülen muß.

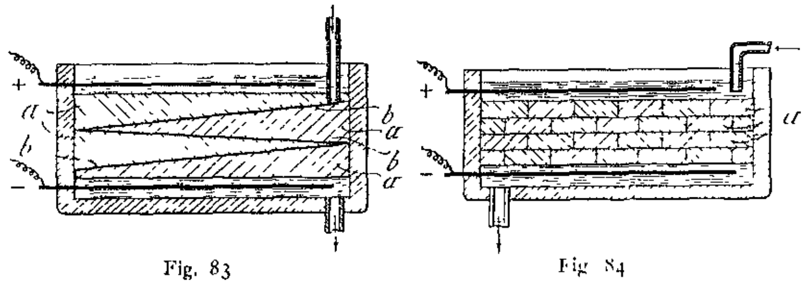


Fig. 83 Fig. 84

Beschreibung. Eine horizontale Anode wird über einer horizontalen Kathode angeordnet und dazwischen ein Diaphragma *a*, das von Kanälen *b* durchsetzt ist, die sehr spitzwinklig zur Horizontale verlaufen (Fig. 83). Das Diaphragma kann auch aus einzelnen keilförmigen Blöcken zusammengesetzt werden, die solche Kanäle freilassen (Fig. 84). Die Ausbeute soll 90% bei 20% Alkalikonzentration erreichen. Die Lösung wird oben zu-, unten abgeführt.

Ausübung. Das Verfahren wurde in größerem Maßstabe erprobt, aber nicht dauernd eingeführt.

Diskussion. Die Diaphragmen dürften Kellnersche Seifendiaphragmen sein. Die Flüssigkeitsströmung im Diaphragma dürfte die Überführung von Alkali durch das Diaphragma nur sehr unvollständig hemmen.

65. D. R. P. Nr. Nr. 164720. Ausgegeben den 17. November 1905. **Consortium für elektrochemische Industrie**, G. m. b. H. in Nürn-

berg. Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktionen bei elektrolytischen Prozessen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. April 1903 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Verminderung der sekundären Reaktionen bei solchen elektrolytischen Prozessen, bei denen ein gasförmiges Anodenprodukt auftritt, und bei welchen der frische Elektrolyt zunächst in einen der Anode benachbarten, der elektrolytischen Wirkung fast vollständig entzogenen Raum einströmt, dadurch gekennzeichnet, daß dem frischen Elektrolyten der Eintritt in den der Stromwirkung unterworfenen Raum nur durch enge Öffnungen oder Schlitze eines nicht leitenden, flüssigkeitsundurchlässigen Körpers gestattet ist, in welche auch die Anoden derart hineinragen, daß sie fortwährend von ziemlich rasch gegen die Kathode hin strömendem Elektrolyten umhüllt sind, welcher die zur Anode wandernden Kathodenprodukte von den Anoden zurückdrängt.

Beschreibung: Auf der Fig. 85 bedeutet *a* das Gefäß, *b* einen unporösen Nichtleiter mit Öffnungen *c*, *d* die Anode, deren Spitzen in die Öffnungen *c* reichen, *e* ein sehr durchlässiges Diaphragma aus Salz, Glaspulver (Seife?) oder ähnlichem Material, unter welchem die Kathode angeordnet wird.

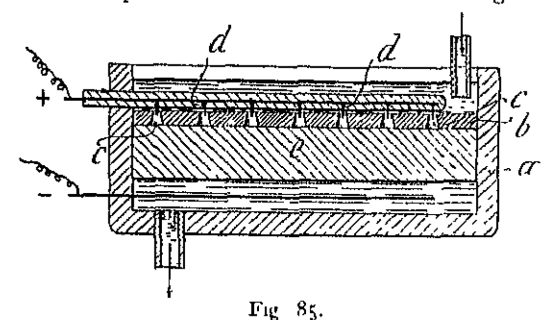


Fig. 85.

Die Speiselösung fließt oberhalb der Anode zu, dringt durch die Öffnungen *c* und durch das Diaphragma *e* zur Kathode. Die Lauge wird unten abgezogen.

Ausübung: Das Verfahren wurde im größeren Maßstabe, wie es heißt mit leidlichem Erfolge, erprobt, gelangte aber nicht zur Anwendung.

Diskussion: Die Eigenart des Verfahrens besteht darin, die Stromwirkung auf wenige Stellen der Anode zu lokalisieren und auch den Elektrolyten durch relativ enge Öffnungen in schnellerem Strome abwärts führen zu können. Durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit soll das Andringen der OH'-Ionen erschwert werden, dies müßte gelingen, würde nicht auch die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionen proportional mit dem steigenden Potentialabfalle zunehmen, der mit der Verengung der Strombahnen verbunden ist.

66. D. R. P. Nr. 182940. Ausgegeben den 18. April 1907. Clinton Paul **Townsend** in Washington. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen in Apparaten mit durchlässiger Diaphragmen-Kathode. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. August 1904 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen in Apparaten mit durchlässiger Diaphragmen-Kathode zwischen einer mit dem Elektrolyten gefüllten Kammer, in der sich die Anode befindet, und einer anderen zur Aufnahme des Kathodenproduktes dienenden, eine nichtleitende Flüssigkeit enthaltenden Kammer, dadurch gekennzeichnet, daß diese nichtleitende Flüssigkeit zugleich eine solche ist, daß sie sich mit dem Kathodenprodukt weder mischt noch von diesem angegriffen wird, wie z. B. Mineralöl.

2. Apparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Anordnung einer oben und unten offenen undurchlässigen Scheidewand (*19*) in der Kathodenkammer, zum Zwecke, die Zirkulation der Flüssigkeit durch die entweichenden Gasblasen zu befördern.

Beschreibung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Einrichtung zur Elektrolyse von Salzlösungen, besonders von Lösungen der Alkalisalze. Es ist hierbei bereits bekannt, einen Apparat zu benutzen, der aus einer inneren Anodenzelle und einer hiervon durch eine Diaphragmen-Kathode getrennten äußeren Kathodenzelle besteht und das Kathodenprodukt, etwa Ätznatron durch hydrostatischen Druck in die Kathodenzelle hineinzupressen. Auch hat man in die äußere Zelle schon nichtleitende Flüssigkeiten, nämlich tierische oder pflanzliche Fette und Öle gefüllt. Bezweckt wurde eine Einwirkung des Kathodenprodukts auf diese Flüssigkeit, so etwa die Bildung von Seife. Nach der vorliegenden Erfindung wird in die äußere Zelle ebenfalls eine nichtleitende Flüssigkeit gebracht, die aber von solcher Art ist, daß sie sich mit der kathodischen Lösung weder mischt, noch daß sie von ihr chemisch angegriffen wird. Solche Flüssigkeiten sind z. B. die Mineralöle. Dies hat den Zweck, das Kathodenprodukt schnell von der Kathode fortzuführen, es in der äußeren Zelle gegen die Atmosphäre abzuschließen und auf diese Weise eine sehr starke und sehr reine Lösung des Produkts, z. B. von Ätznatron, zu erhalten.

In Fig. 86—87 ist in Ansicht und Querschnitt eine Vorrichtung zur Ausführung dieses Verfahrens dargestellt. Den Boden und

die beiden Querseiten der Zelle bildet ein Formstück *1* aus nichtdurchlässigem und nichtleitendem Stoff, wie z. B. aus künstlichem Stein, Schiefer oder dergl. Die beiden Längsseiten *3* der Zelle sind aus Metall und werden durch Klammern *4* gegen geeignete Dichtungen im Körper *1* angepreßt. Die Kathodenverbindung kann in der Weise hergestellt werden, daß man die Kathodenleitung an eine oder beide Seiten anklemmt.

Jede der Längsseiten *3* besteht aus flachen Randteilen *8*, *9* und einem ausgebauchten Mittelteil *10*. Die Randteile *9* reichen bis zum oberen Rand der Zelle. Jede der beiden Kathoden *11* be-

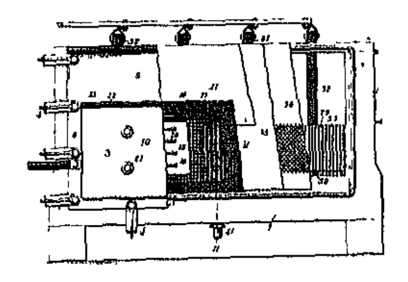


Fig. 86.

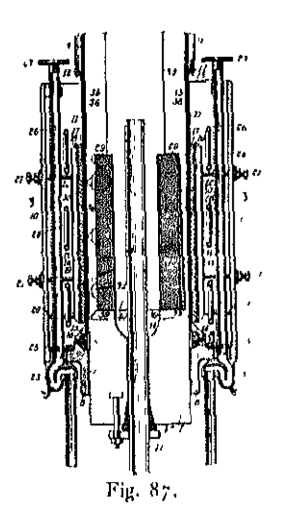


Fig. 87.

steht aus einem durchlässigen Leiter, z. B. einem Stück Eisendrahtnetz, welches vorteilhaft etwas biegsam ist und sich vor die rechtwinklige Öffnung der Ausbauchung *10* legt. Der obere Rand einer jeden Kathode ist nach außen gebogen und mit Hilfe einer Stange *12* und Bolzen *13* gegen den Rand des oberen Teiles *9* geklemmt. Das untere Ende einer jeden Kathode ist mit Hilfe einer halbzylindrischen Stange *15* und Schrauben *16* in eine wagerechte Rinne *11* der Metallseite *3* eingeklemmt. Auf diese Weise ist jede Kathode sowohl an ihrem oberen als auch an ihrem unteren Ende mit einer Metallseite und durch diese mit dem negativen Pol der Elektrizitätsquelle verbunden.

Es empfiehlt sich, die Kathoden mit federnden Stützen zu versehen. Diesem Zweck dient eine Reihe senkrechter rohrenförmiger Federn *17*. Jede dieser Federn besteht aus mehreren ineinandergeschraubten rechts- und linksgängiger Spiralfedern aus dunnem Federstahldraht. Die Federn *17* sind an einer schweren Stutzplatte *18* aus schwerem Eisennetzwerk befestigt, die ihrerseits von einer Platte *19* aus Eisen oder Stahl unterstützt wird. Letztere ruht auf Querrippen *20* an den Seiten der Kathodenkammer über

ihrem Boden. Die Platte *19* kann mit Hilfe einer Anzahl senkrechter U-förmiger Stücke *22*, die mit ihr vernietet sind, versteift werden.

Die Stellung der Platte *19* und somit der Druck, den die Federn auf die Kathode ausüben, wird durch Schrauben *21* reguliert, welche durch die Wand *10* der Kathodenkammer hindurchgehen und sich gegen die Platte *19* stützen. Die Schrauben *21* dienen außerdem dazu, einen erheblichen Teil des Stromes von den mit der Kathode in Verbindung stehenden Metallteilen zu den Wänden der Kathodenkammer zu leiten.

Der Boden der Kathodenkammer ist vorteilhaft von den Enden nach der Mitte zu geneigt, und es befinden sich dort Siphons *23*, mit deren Hilfe die Flüssigkeit abgelassen werden kann. Jede Kathodenkammer ist mit einem Ventil versehen, welches aus einem Rohr *24* besteht, das mit seinem unteren Ende in den Siphon 23 eingeschraubt ist. Dieses Rohr ist an seinem unteren Ende mit einem Einschnitt *25* versehen, welcher durch Niederschrauben des Rohres *24* ganz oder zum Teil geschlossen werden kann. Ferner ist das Rohr *24* nahe an seinem oberen Ende mit einer Öffnung *26* versehen. Diese dient als Überlauf für die in dem Kathodenraum befindliche Flüssigkeit. Ein Handrad *27* dient zum Drehen des Rohres *24*. Vorteilhaft sind Vorkehrungen zum Regeln der Temperatur der Kathodenflüssigkeit getroffen. Diesem Zweck dienen Rohre *28*, in welchem ein Heiz- oder ein Kühlmittel zirkulieren kann.

Die Anoden bestehen aus Stäben *29*, *29*, zu denen der Strom von dem positiven Pol mit Hilfe mehrerer Schienen *32* zugeleitet wird. Die wirksame Fläche *33* einer jeden Anode ist mit einer Reihe schmaler Rinnen *33* versehen, von welchen jede eine oder mehrere Streifen *31* aus nichtleitendem Stoff, z. B. Glas, in sich aufnimmt.

Zwischen Anoden und Kathoden befinden sich die Diaphragmen *35*, die auf der den Anoden zugekehrten Seite von gelochten Hartgummiplatten *36* gestützt sind. Jedes Diaphragma ist mithin auf seiner Anodenseite durch die gelochten Hartgummiplatten *36* und auf seiner Kathodenseite durch die Kathode *11* fest an seiner Stelle gehalten.

Die Anoden werden unten in Abständen von Stutzen *39* getragen und dadurch in einiger Entfernung vom Boden gehalten, und ein verhältnismäßig großer Raum *40* besteht zwischen den beiden Anoden *29*. Auf diese Weise kann die Anodenflüssigkeit frei zirkulieren, und zwar aufwärts zwischen den wirksamen Anoden-

flächen *30* und den Stützplatten *36*, dann in der Querrichtung über den oberen Rand der Anoden nach dem Raum *40*, abwärts durch diesen Raum hindurch und von da unterhalb der Anoden nach ihren wirksamen Flächen. Diese Zirkulation kann durchaus selbsttätig erfolgen, wobei das an den Flächen *30* freiwerdende und in die Höhe steigende Chlor als Bewegungsmittel dient. Mit einer mäßig hohen Stromdichte (etwa 100 bis 150 Amp. auf 929 qcm Anodenfläche) erfolgt diese Zirkulation des Elektrolyten außerordentlich rasch und ist so wirksam, daß eine irgendwie wesentliche Anhäufung von unlöslichem Material auf dem Diaphragma verhindert wird.

Ein durch eine Stopfbüchse *42* im Boden der Zelle gehendes Rohr *41* dient zum Ableiten des Chlors und auch als Überlauf für überschüssige Sole. Am Boden der Zelle befindet sich eine Rinne *44*, in welcher sich etwaiger Niederschlag ansammeln kann, um alsdann von Zeit zu Zeit daraus entfernt zu werden.

Beim Betrieb wird der mittlere Raum mit einer Kochsalzlösung beschickt und eine beständige Zirkulation derselben aufrecht erhalten.

Die seitlichen Abteilungen werden bis zum oberen Rand der Platten *19* oder über diesen hinaus mit einer Flüssigkeit gefüllt, welche sich mit dem Kathodenprodukt (im vorliegenden Falle Natron) nicht zu mischen vermag und sich diesem gegenüber auch indifferent verhält. Es ist von Wichtigkeit, daß die in den Seitenkammern enthaltene Flüssigkeit so beschaffen ist, daß sie sich schnell von dem Ätzalkali scheidet und letzterem gegenüber sich so indifferent verhält, daß sie beim Betrieb keine schnelle schädliche Veränderung erfährt. Als solche Flüssigkeit kann man z. B. die nicht verseifenden Öle (Mineralöle) verwenden.

Beim Durchgang des Stromes wird an den Anoden Chlor frei, während sich an den Kathoden Ätznatron bildet. Das Chlor wird nach außen abgeleitet, gesammelt und passend verwendet. Das Natron bildet sich an den Kathoden in Gegenwart der indifferenten, sich nicht mischenden Flüssigkeit und wird in die Kathodenzelle hineingedrückt.

Die auf diese Weise unter dem Öle entstandene kaustische Lösung trennt sich frei von den Kathoden und wird aus der Zelle abgeführt.

Der bei der Reaktion freiwerdende Wasserstoff entweicht nach oben durch den schmalen Raum zwischen den Kathoden und den Platten *19*, wobei er eine starke Zirkulation des Öles bewirkt. Diese unterstützt die Abscheidung der Kügelchen der kaustischen

Lösung, die auf diese Weise schnell dem Bereich der elektrolytischen Wirkung entzogen werden. Selbstredend kann man auch noch andere Mittel anwenden, um diese Zirkulation des Öles zu bewirken.

Die Verwendung der indifferenten Flüssigkeit, die sich nicht mit dem Kathodenprodukt vermischen kann, zum Zwecke des Auffangens dieses Produktes bietet große Vorteile.

1. Das Produkt bildet und sammelt sich unter dem Verschluß dieser Flüssigkeit und ist auf diese Weise allen Wirkungen einer Berührung mit der atmosphärischen Luft entzogen. So verhindert die Flüssigkeit, z. B. wenn es sich um Ätznatron handelt, die Bildung von Natriumkarbonat; auch verhindert sie die Bildung der Karbonate von solchen Metallen, wie Calcium und Magnesium, welche sich in einer ungereinigten Sole vorfinden können und deren Karbonate das Diaphragma verstopfen und seine Porosität herabsetzen könnten. Auch hindert das Öl ein Verdunsten der Flüssigkeit, welche das Produkt in Lösung hält, was einen Niederschlag der weniger leicht löslichen Bestandteile der Lösung auf dem Diaphragma oder auf der Kathode zur Folge haben könnte.

2. Die Verwendung des Öles bewirkt die vollständige Trennung des Produktes von der Elektrode, eine Wirkung, die wahrscheinlich auf die Verschiedenheit des Adhäsionskoeffizienten von Öl einerseits und kaustischer Lauge andererseits zu der Elektrode zurückzuführen ist. So haftet z. B. Öl fest an solcher Oberfläche und hieraus folgt, daß die kaustische Lauge, die nicht imstande ist, das Öl zu verdrängen, sofort die Gestalt eines Kügelchens annimmt und sich von der Oberfläche frei abscheidet. Da der Betrag der Diffusion einer Flüssigkeit in eine andere von der Zeit abhängt, innerhalb derer die beiden in Berührung miteinander sind, so ist die erwähnte schnelle Abtrennung der kaustischen Lauge mit Hilfe des Öles sehr wirksam, um eine Diffusion der kaustischen Lauge zu der in dem Anodenraum befindlichen Flüssigkeit zu verhindern.

3. Da der Wasserstoff sich schnell zwischen der Kathode und der Platte *19* aufwärts bewegt, so bewirkt er eine rasche Zirkulationsbewegung im Öl, welches alsdann in vollkommener Weise die sich bildenden Kügelchen von kaustischer Lauge von der Kathode losreißt und sie dem Wirkungsbereich der Elektrolyse entzieht.

4. Diese rasche und vollkommene Loslösung der kaustischen Lauge von der Kathode unter der Wirkung teils unter dem Öl entweichenden Wasserstoffbläschen, teils des zirkulierenden Öles hat eine Zunahme der Stromdichte, welche ihrerseits wieder die besag-

ten beiden Wirkungen befördert, innerhalb gewisser Grenzen zur Folge. Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, Stromdichten von 1 Amp. pro 6,5 qcm mit hohem Wirkungsgrad zu benutzen, so daß die Vorrichtung eine sehr große Kapazität erhält.

5. Während der verhältnismäßig langsamen Abwärtsbewegung des Öles in dem breiten Raum zwischen den Platten *19* und der äußeren Zellenwand kann sich die von dem Öl mitgerissene kaustische Lauge von dem Öl abscheiden und sammelt sich im unteren Teil der Zelle, von wo sie abgelassen wird.

6. Das Öl dient ferner ganz wesentlich dazu, das Diaphragma den Produkten der Elektrolyse gegenüber zu schützen. Man kann für die Diaphragmen einen pflanzlichen oder tierischen Faserstoff verwenden, wobei die dünne Ölschicht, welche das Diaphragma bedeckt, eine Berührung der Fasern mit den Produkten der Elektrolyse und dadurch die zerstörende Wirkung der letzteren verhindert.

Ausübung und nähere Besprechung im II. Teile.

Diskussion: Die Idee den Kathodenraum in Zellen der Type Hargreaves-Bird mit Öl zu füllen, wurde schon im Brit. Pat. Nr. 2372 (1900) ausgesprochen (s. d.), nur wurde damals verseifbares Fett oder Öl verwendet.

67. D. R. P. Nr. 183853. **Giovanni Rambaldini** in Miniera di Boccheggiano (Italien). Verfahren zur Elektrolyse zweier, durch eine undurchlässige Scheidewand getrennter und nur durch eine dritte Flüssigkeit stromleitend verbundener Flussigkeiten — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23 Februar 1902 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Elektrolyse zweier, durch eine undurchlassige Scheidewand getrennter und nur durch eine dritte Flüssigkeit stromleitend verbundener Flüssigkeiten, die je eine horizontal liegende Elektrode aufnehmen, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte, spezifisch leichtere und den beiden anderen Flüssigkeiten überschichtete, von diesen von Anfang an verschiedene Flüssigkeit derart zusammengesetzt ist, daß ihre elektrolytischen Zersetzungsprodukte die beabsichtigten elektrolytischen Wirkungen in den Elektrodenraumen nicht zu stören vermögen, zum Zwecke, bei standigem Zu- und Abfluß der Elektrodenflüssigkeiten die Bildung reiner Produkte zu ermöglichen.

2. Vorrichtung zum Zu- und Ableiten der getrennten Elektrodenflüssigkeiten bei der Ausführung des Verfahrens nach An-

spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Seiten der Zersetzungszelle in einer durch den Druck der drei Flüssigkeiten bedingten Höhe je ein in zwei Längshälften (*1*, *2*) geteilter und in diesen mit Überlaufrohren versehener Behälter (*A*, *C*, Fig. 88) angeordnet ist, wobei je eine Abteilung der beiden Behälter mit dem Anoden- bezw. dem Kathodenraum der Zelle durch Rohrleitung in Verbindung steht, so daß der Zu- und Abfluß der Elektrodenflüssigkeiten unter Aufrechterhaltung des ursprünglichen Niveaus der Flüssigkeit vor sich geht.

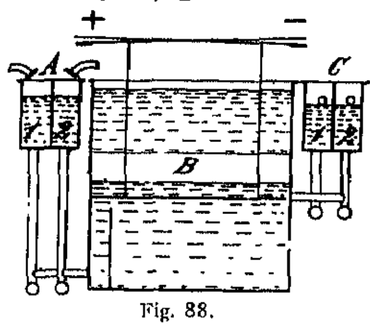


Fig. 88.

Beschreibung: Der Anodenraum wird vom Kathodenraum durch eine undurchlässige Scheidewand getrennt und es kommt ein Flüssigkeitsdiaphragma zur Anwendung. Dieses Flüssigkeitsdiaphragma wird aber nicht zwischen den Elektrodenräumen angeordnet, sondern es wird eine spezifisch leichtere Flüssigkeit angewendet, die sich über die anderen Flüssigkeiten schichtet. Anoden- und Kathodenraum sollen getrennt gespeist werden und getrennte Abflüsse besitzen. Der Zu- und Abfluß soll so langsam erfolgen, daß eine Vermischung der drei Flüssigkeiten nicht eintritt.

Ausübung unbekannt.

Diskussion: Das vorliegende Patent stellt eher eine Aufgabe dar als deren glückliche Lösung. Eine spezifisch leichtere Flüssigkeit zu finden, welche den Anforderungen der gestellten Aufgabe entspricht, dürfte erhebliche Schwierigkeiten bieten. Auch kann die Zirkulation schwerlich kontinuierlich und ohne Niveauschwankungen vorgenommen werden, weil sich die spezifischen Gewichte der einzelnen Schichten während der Durchführung des Prozesses nicht regelmäßig ändern, infolge des entwickelten Gases usf.

68. D. R. P. Nr. 191234. Ausgegeben den 6. November 1907. **Dr. Jean Billiter** in Wien. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Chloralkalien. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Januar 1906 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien unter ununterbrochener Zirkulation des Elektrolyten aus dem Anoden- nach dem darunter befindlichen Kathodenraum durch eine unmittelbar über dem annähernd horizontal gelagerten Diaphragma ausmündende offene Leitung, dadurch gekennzeichnet,

daß der Elektrolyt gezwungen wird, sich als dünne, spezifisch schwere Schicht unmittelbar über dem Diaphragma auszubreiten und durch einen in der Nähe des Diaphragmas angeordneten und über dessen ganze Breite sich erstreckenden Spalt mit dahinter befindlichem festen Damme nach dem Kathodenraume überzufließen, woselbst durch geeignete Anordnung der Abflußöffnung für die alkalihaltige Flüssigkeit dafür gesorgt wird, daß die unterhalb des Diaphragmas befindliche Flüssigkeit nur so hoch steht, daß sie das an dem Diaphragma anliegende Kathodendrahtnetz höchstens bespült, um Rückdiffusionen zu vermeiden.

2. Zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, ein Diaphragma, bestehend aus einer Unterlage von Asbesttuch und einem darüber geschichteten Gemenge von Bariumsulfat oder Tonerde und Asbestwolle.

3. Verfahren zur Herstellung des Gemenges nach Anspruch 2, darin bestehend, daß die Ausfällung des Bariumsulfats oder der Tonerde, gemischt mit Asbestwolle, oder das Niederschlagen von Schwerspat- oder Tonerdepulver auf Asbestwolle in einer Flüssigkeit erfolgt, welche ein Salz enthält und in welcher Asbestwolle aufgewirbelt wird, wodurch ein rasches Absetzen eines gleichmäßigen Gemenges erzielt wird.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit in ein Gefäß eingesetzter Glocke, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode an dem unteren Rande der Glocke unverrückbar befestigt und darüber das Diaphragma mit Hilfe eines ringsum laufenden Rahmens festgekeilt und abgedichtet ist, so daß das Diaphragma durch Abheben des Deckels der Glocke schnell von oben eingesetzt bezw. ausgewechselt werden kann, ohne die Zelle zerlegen zu müssen.

5. Die Vorrichtung nach Anspruch 4 für kleinere Apparate dahin abgeändert, daß das Asbesttuch des Diaphragmas an dem unteren Rande der Glocke unverrückbar befestigt ist, so daß durch Abheben des Deckels der Glocke das Einbringen bezw. die Erneuerung des Asbestpulvergemisches ohne Zerlegung der Zelle ermöglicht ist.

6. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß an die in das Gefäß eingesetzte Glocke eine mit dem Innenraum dieser Glocke in Verbindung stehende Kammer zur Aufnahme von festem Salz angeschlossen ist.

Beschreibung: Bekanntlich bietet es noch immer Schwierigkeiten, aus Kochsalzlösungen durch Einwirkung des elektrischen

Stromes mit billigen und einfachen Apparaten bei guten Stromausbeuten Chlor und halbwegs konzentrierte Natronlauge zu erhalten. Die Quecksilberapparate arbeiten zwar gut, aber sie sind sehr teuer, weisen komplizierte Einrichtungen auf und bedürfen sorgfältiger Überwachung. Das Glockenverfahren gibt verhältnismäßig gute Ausbeuten, erfordert aber eine bei der Elektrolyse hohe Spannung und liefert keine konzentrierten Laugen. Von guten Diaphragmenverfahren ist wenig bekannt, und es scheint sogar das beste unter ihnen, das Hargreaves-Birdsche Verfahren, doch nicht ganz zufriedenstellend zu funktionieren, was daraus hervorgeht, daß dieses Verfahren dazu eingerichtet wurde, nicht die kostbare Natronlauge, sondern die viel billigere Soda zu gewinnen.

Um konzentriertere Natron- oder Kalilaugen in guter Ausbeute zu erhalten, hat sich Erfinder bemüht, ein neues Verfahren auszuarbeiten. Letzteres ist hauptsächlich für die Chloridelektrolyse bestimmt, läßt sich aber ohne weiteres auf alle jene Fälle anwenden, in welchen durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine Lösung ein gasförmiges und ein flüssiges Produkt entsteht.

Das Prinzip, welches bei der zu beschreibenden Anordnung angewendet wird, ist kurz folgendes. Durch geeignet getroffene Anordnung wird zwischen dem annähernd horizontal gelagerten Diaphragma, auf dessen Unterseite sich die Kathode ausdehnt, und der darüber angeordneten Anode eine Schichtenbildung hervorgerufen, indem man die Anodenlösung durch Elektrolyse etwas verarmen läßt. Dadurch wird sie spezifisch leichter, während die der Kathode zunächst liegende Lösung unmittelbar über dem Diaphragma an spezifischem Gewicht zunimmt und sich als Schicht unten unmittelbar an dem Diaphragma abscheidet. Da aber feststehende Flüssigkeitsschichten bekanntlich nicht durch längere Zeit gegen Diffusion bewahrt werden können, wird durch die Art des Zufließens frischer Salzlösung und des gezwungenen Überfließens der unteren schwereren Schicht durch einen in der Nähe des Diaphragmas angeordneten und über dessen ganze Breite sich erstreckenden Spalt mit dahinterbefindlichem festen Damme die Trennung beider Lösungen durch stetige Entfernung und Erneuerung der Schicht ermöglicht. Um stationäre Zustände zu erhalten, muß man die Kochsalzzufuhr und die Stromstärke so wählen, daß bei einmal erfolgter Schichtenbildung zur Anode gerade soviel Chlorionen wandern, als daselbst entladen werden. Um die Schichtenbildung noch zu erleichtern, kann in der beschriebenen Weise die untere Schicht allenfalls mit festem Salze in Berührung gebracht werden,

um so stets gesättigt erhalten zu werden. Um diese trennende Wirkung der Schichtenbildung und -erneuerung zu erleichtern, wird ein entsprechendes neues Diaphragma benutzt, das neben vielen anderen Vorteilen die Eigenschaft besitzt, bei genau regelbarer Durchlässigkeit sich der Kathode gut anzuschmiegen, so daß neben der Schichtwirkung auch der innere hydrostatische Druck die Trennung befördert, während dadurch, daß die abfließende Lösung die Kathode abermals benetzt, der Kontakt stetig erhalten und der Abfluß der natronhaltigen Lösung sicher bewerkstelligt wird.

Andere Erfinder, z. B. Hargreaves-Bird, haben bereits die Kathode dicht unter das Diaphragma gelagert, aber sie verwendeten keine schmiegsamen Diaphragmen, die Kathode riß sich von diesem durch die Wasserstoffentwicklung los, der Kontakt wurde gestört, die durchgetretene Lösung dampfte ab und schied Natron aus, das durch Dampf oder Kohlensäure-Dampfstrom entfernt werden mußte; dabei blieb aber immer noch Lauge lange mit der Kathode und dem Diaphragma in Berührung, diffundierte wieder zur Anode und verschlechterte die Ausbeuten. Durch die hier gekennzeichnete Anordnung sind alle diese Übelstände vermieden; die event. noch mögliche Rückdiffusion der Lauge nach oben wird dadurch unschädlich gemacht, daß gerade die Schicht, in welche die Lauge allein zurückdiffundieren kann, konstant entfernt und erneuert wird, und daß durch die Art des Abflusses eine länger andauernde Lagerung der durch das Diaphragma getretenen Lösung ausgeschlossen wird, daß der Kontakt hierdurch stets unverändert erhalten wird, daß die Schmiegsamkeit des Diaphragmas ein Losreißen der Kathode unmöglich macht usw.

Es wurde auch mehrmals versucht, Anoden- und Kathodenlösungen durch Schichtenbildung zu trennen, wobei die Schichten durch Röhren oder andere Vorrichtungen in Verbindung blieben und so ineinander gehen sollten, ohne sich zu vermengen (vgl. z. B. Patenschrift 87676). Alle vorgeschlagenen Trennungswege versagten aber, weil die Verbindungswege entweder zu enge waren, um eine hinreichende Verbindung zu ermöglichen, oder zu weit, um die Diffusion hintanzuhalten. In vorliegender Anordnung wird aber die trennende Schicht gezwungen, sich im Ganzen zu bewegen und zu erneuern, es wird von ihr nicht das Unmögliche verlangt, daß sie ihren Weg durch eine enge Öffnung am bestimmten Punkte finde, sondern sie wird gezwungen, durch einen Spalt zu dringen, der ebenso breit ist wie die Schicht selbst und an den sie direkt anstößt. Trotz dieser längeren Öffnung ist hier eine Rückdiffusion durch diesen Spalt nicht möglich, weil er gar keine Berührung mit weiteren

Schichten vermittelt, sondern weil die abfließende Schicht über einen Damm geführt wird, über den sie hinabfließt. Eine Rückdiffusion auf demselben Wege ist ganz ausgeschlossen. Der Damm gewährt aber den weiteren Vorteil, das Niveau im Innern konstant zu halten.

Um die Leitfähigkeit der Lösung und mithin den Stromdurchgang zu erhöhen, kann die Lösung auch durch ein (nicht dargestelltes) Heizrohr erwärmt werden.

Es ist schon oft versucht worden, Anoden- und Kathodenprodukt durch die stetig zufließende Lösung zu trennen. Eine solche Anordnung wurde z. B. von Hulin vorgeschlagen. Ferner ist versucht worden, Anoden- und Kathodenprodukt durch feststehende Flüssigkeitsschichten voneinander zu trennen (W. Bein, Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen). Alle diese Versuche schlugen aber fehl, weil nach der ersten Methode der Trennung das Volumen der zufließenden Lösung — wollte man nicht homöopathisch verdünnte Lösungen als Produkt der Elektrolyse erhalten — viel zu gering war, als daß die zufließende Lösung wirklich Anoden- und Kathodenprodukte voneinander trennen könnte. Nach der zweiten Methode der Trennung durch feststehende Flüssigkeitsschichten müßten aber diese letzteren, um eine hinreichende Trennung zu ermöglichen, sehr lang sein und besaßen daher zu großen Widerstand.

Erst nach der vorstehend beschriebenen Anordnung wird die Trennung durch kleine Flüssigkeitsvolumina dadurch ermöglicht, daß diese trennende Flüssigkeitsschicht dünn ist, sich durch den Prozeß der Elektrolyse selbsttätig erneuert und gezwungen wird, eine scharfe Trennungsschicht zu bilden. Diese Anordnung erst ermöglichte die vollständige Trennung von Anoden- und Kathodenprodukt, bei gleichzeitiger Erzielung verhältnismäßig konzentrierter, nämlich 10 bis 20proz. Lösungen von Natronlauge.

Das neue Verfahren soll an Hand der Zeichnungen, welche den zur Durchführung desselben dienenden Apparat darstellen, erläutert werden. Fig. 79 ist ein Längsschnitt, Fig. 80 ein zugehöriger Querschnitt und Fig. 81 ein Längsschnitt einer anderen Ausführungsform.

Der Apparat besteht aus einer Glocke *11*, welche unten durch ein Diaphragma *1*, *2* abgeschlossen ist. Das Diaphragma ruht auf einem als negative Elektrode dienenden Eisen- oder Nickeldrahtnetz *3*. Die ganze Glocke wird von einem Gefäß *10* umschlossen. Im Innern der Glocke befindet sich die Anode *8* aus Platin oder

Kohle, welche in geringem Abstand vom Kathodendrahtnetz 3 zu diesem parallel angeordnet ist.

Um nun eine vollständige Trennung der Elektrolyseprodukte (Natronlauge und Chlor) zu ermöglichen, wurde folgende Anordnung gewählt: Die Glocke wird mit dem Elektrolyten bis zu bestimmter Höhe beschickt, während das Gefäß *10* vorerst leer bleibt. Da das Diaphragma für Flüssigkeiten durchlässig ist, so dringt die Kochsalzlösung zur Kathode und bildet dort Natronlauge. Die Abflußöffnung *13* für die Lauge ist so bemessen, daß im äußeren Gefäße die Flüssigkeit so hoch steht, daß das Kathodendrahtnetz gerade mit Flüssigkeit bespült ist. Um bei der Elektrolyse den auftretenden Wasserstoffblasen leichten Austritt zu gewähren, wird eine entsprechende Anordnung getroffen, z. B. durch Wölbung des Kathodendrahtnetzes (Fig. 89), wobei dasselbe an undurchlässige Rinnen *7*

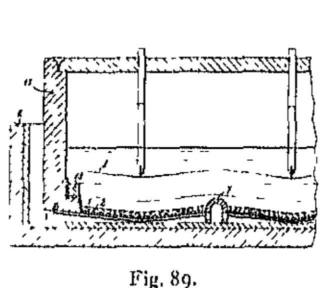


Fig. 89.

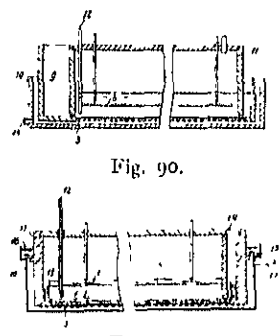


Fig. 90.

Fig. 91.

anstößt, welche dem auftretenden Wasserstoff leichtes Entweichen ermöglichen, oder das ebene oder gewellte Kathodendrahtnetz wird schwach ansteigend im Apparate eingesetzt, es genügt eine Neigung von 1 : 20, um die Wasserstoffblasen leicht entweichen zu lassen. Ein gutes Funktionieren dieser Anordnung konnte jedoch erst bei richtiger Wahl geeigneter Diaphragmen ermöglicht werden. Es mußten Diaphragmen geschaffen werden, deren Durchlässigkeit für die Flüssigkeit genau zu regeln ist, ohne daß sie dem Strome großen Widerstand entgegensetzen, und die sich der Kathode gut anschmiegen. Sämtliche festen Diaphragmen, wie Korundmasse, Zement, Asbestpappe usw., erwiesen sich hierzu als ungeeignet. Pulverdiaphragmen konnten gleichfalls nicht verwendet werden, da sie sich nicht formen lassen und nicht beständig sind.

Erfinder gelangte aber zum Ziel, als er die Drahtnetzkathode mit gewöhnlichem Asbesttuch, wie solches im Handel erhältlich ist, bedeckte (*1* in Fig. 89), auf welches er eine besondere Art Pulver-

diaphragma schichtete (*2* in Fig. 89). Die bekannten Pulverdiaphragmen sind auf geneigten Flächen nicht verwendbar, weil das Pulver bald hinabgleitet, außerdem weisen sie den Übelstand auf, daß sie zusammenbacken und bald undurchlässig werden; deshalb sind sie auch in Verbindung mit festen Rippen hier nicht verwendbar.

Beide Fehler beseitigte jedoch der Erfinder auf einen Schlag, indem er eine Diaphragmenmasse aus Gemischen von unlöslichen Pulvern, z. B. Bariumsulfat, totgebrannten Gips usf., mit Asbestwolle in Kochsalzlösungen zu einer plastischen und doch zähen, konsistenten Masse formte. Solche Gemische von geeigneten Pulvern mit Asbestwolle sind äußerst schnell und leicht herzustellen. Während nämlich z. B. Bariumsulfat mehrere Stunden braucht, um sich als Schlamm abzusetzen, setzt sich ein suspendiertes Gemisch von Bariumsulfatpulver mit Asbestwolle aus einer 20proz. Kochsalzlösung in wenigen Minuten zu Boden. Dieser Niederschlag, der anfangs die Konsistenz eines zähen Schlammes besitzt, kann dann leicht getrocknet werden und nimmt dabei jede beliebige Form an, die er bei weiterer Verwendung, auch bei längerem Aufenthalt in Flüssigkeiten, beibehält.

Diese Diaphragmen sind außerordentlich widerstandsfähig, sie halten Monate und Jahre und können im Gegensatze zu Pulverdiaphragmen außerordentlich rasch und leicht ausgetauscht bezw. erneuert werden. Es braucht bloß die Asbestwolle-Pulverschicht abgehoben und eine neue aufgetragen zu werden, was innerhalb weniger Minuten erfolgen kann, oder es wird das Asbesttuch herausgehoben, ein frisches eingelegt und das Diaphragma wieder hergestellt. Dieser Vorgang nimmt nur einige Minuten in Anspruch. An der Luft trocknen diese Diaphragmen nach einiger Zeit vollständig aus und erhärten, erlangen aber ihre ursprüngliche Schmiegsamkeit und Durchlässigkeit wieder, wenn man sie kurze Zeit in Wasser oder in einer Lösung liegen läßt.

Durch Verschiebung des Mischungsverhältnisses von Asbestwolle und Schwerspatpulver oder Tonerde, ebenso wie durch die Wahl der Dicke der Mischung, kann die Durchlässigkeit dieses Diaphragmas nach Belieben abgestuft werden. Erfinder verwendet in der Regel zur Gewinnung 8- bis 13proz. Laugen auf 100 qcm Bodenfläche 190 g $BaSO_4$ mit 3 bis 6 g Asbestwolle; zur Gewinnung 13- bis 18proz. 275 g $BaSO_4$ mit 8 bis 10 g Asbestwolle, zur Gewinnung noch konzentrierterer Lauge 350 g $BaSO_4$ mit 15 g Asbestwolle.

Bei der Elektrolyse mit dem vorbeschriebenen Apparate bildet sich nun im Gefäß *10* Natronlauge, während die Chlorionen zur

Anode wandern, dort entladen werden und als gasförmiges Chlor entweichen. Der Zufluß frischer Lösung findet durch das Zuflußrohr *12* statt, das bis nahe zum Diaphragma reicht. Während der Elektrolyse wird daher der obere Teil der Lösung an Salz verarmen, der untere Teil an spezifischem Gewichte zunehmen, und es bildet sich vermöge der Verschiedenheit der spezifischen Gewichte unmittelbar über dem Diaphragma eine recht scharfe Trennungsschicht aus. Um die Schichtung noch mehr zu erleichtern, kann allenfalls an der Glocke eine Kammer oder Tasche *9* (Fig. 90) aus undurchlässigem Material angefügt werden, welche mit festem Kochsalz beschickt wird, um die unmittelbar am Diaphragma anliegende Flüssigkeitsschicht ständig mit Kochsalz gesättigt und somit spezifisch noch schwerer zu erhalten.

Dies empfiehlt sich besonders dann, wenn zur Gewinnung sehr konzentrierter Laugen der Zufluß sehr langsam erfolgt, weil sonst leicht zu große Verarmung an Salz eintritt.

Die Lösung gelangt jedoch nicht bloß durch das Diaphragma zur Kathode, sondern sie wird noch gezwungen, über einen Damm *5* (Fig. 90) überzufließen, um auf diese Weise die Kathode auch von unten zu bespülen. Anstatt des Dammes kann auch eine bis nahe an das Diaphragma reichende Scheidewand *14* vorgesehen sein (Fig. 90), in welchem Falle in der Glockenwand in entsprechender Höhe eine Abflußöffnung angebracht ist. Durch diese Anordnung werden nämlich einerseits Unregelmäßigkeiten des Zuflusses oder der Durchlässigkeit des Diaphragmas ausgeglichen, andererseits — und darauf ist das Hauptgewicht zu legen — besitzt diese Anordnung noch folgenden ganz besonderen Vorteil. Durch die Wanderung von OH-Ionen zur Anode oder durch unzureichende Wirkung des Diaphragmas kann nämlich in die untere Schicht der Flüssigkeit etwas Natronlauge gelangen, die sich beim weiteren Verlaufe der Elektrolyse mit Chlor zu Hypochlorit umsetzen, hierdurch Störungen herbeiführen und die Ausbeute verschlechtern würde. Dadurch, daß nun die Lösung in der Glocke stetig gezwungen wird, über den Damm überzufließen, wird jede Spur von etwa in die Glocke diffundierter Natronlauge fortgespült, weil es nach den getroffenen Anordnungen gerade die untersten, unmittelbar am Diaphragma anliegenden Schichten sind, welche zum Überfließen gezwungen werden.

Wie eingangs erwähnt, läßt man die Flüssigkeit im äußeren Gefäße gerade so hoch stehen, daß sie das Kathodennetz bespült. Es ist dies aber nicht unbedingt notwendig, vielmehr kann die

Flüssigkeit außen noch tiefer stehen, denn durch den Durchtritt der Lösung durch das Diaphragma und durch das Überfließen über den Damm wird das Kathodennetz stetig mit Flüssigkeit bespült. (In Fig. 90 ist der Zwischenraum zwischen *5* und *11* der Deutlichkeit halber bedeutend größer als es der Wirklichkeit entspricht, in praxi ist dieser Zwischenraum zur Vermeidung einer Diffusion möglichst eng zu wählen.)

Der Apparat wurde durch mehrmalige sechswöchentliche ununterbrochene Elektrolyse erprobt und lieferte bei 4 bis 5 Volt Spannung während der ganzen Zeit der Elektrolyse im Mittel 12 % Natronlauge in Ausbeuten von 90 bis 95 % — selten 85 bis 90 % — der Theorie, während gleichzeitig 99 proz., also praktisch chemisch reines Chlor, gewonnen wurde.

Es bietet keine Schwierigkeiten, 10- bis 15proz. und selbst konzentriertere Natronlauge zu gewinnen. Ein Apparat, in welchem das Kathodennetz 1 qm Fläche besitzt, arbeitet bei einer Spannung von 4 bis 4,5 Volt und einer Temperatur von 60° C, mit einer Stromstärke von rund 600 Amp.

Was die Herstellung der Apparate betrifft, so können dieselben aus verschiedenen Materialien gefertigt werden. Sie können aus Glas, Drahtglas oder Steinzeugplatten zusammengesetzt sein, welche in Zement oder Asphat eingebettet werden, wie dies beispielsweise Fig. 89 andeutet, oder sie können aus Monier- oder Steinplatten zusammengesetzt sein. Bei kleineren Apparaten (bis zu 100 Amp.) empfiehlt es sich, das Asbesttuch mit der Glocke fest zu verbinden. Die ganze Glocke kann dann mit dem Diaphragma auf ein dem äußeren Gefäße *10* entsprechend geformtes, gewelltes Drahtnetz gestellt werden, welches auf dem Boden des äußeren Gefäßes aufliegt und genügende Festigkeit besitzt. Das Gefäß *10* kann vorteilhaft aus Eisenblech hergestellt werden und vermittelt dann direkt die Stromzuführung zu dem Kathodennetz.

Bei größeren Apparaten (über 100 Amp.) ist dies kaum angängig. Bei solchen Apparaten empfiehlt es sich, das Kathodendrahtnetz mit der Glocke fest zu verbinden.

Um das Diaphragma nötigenfalls leicht auswechseln zu können, ohne die Glocke herausnehmen zu müssen, ist ihr Deckel leicht abnehmbar und die Scheidewand *14* (Fig. 91) leicht herauszuheben. Das Asbesttuch ist mit der Glocke nicht fest verbunden, sondern es wird mittels eines ringsum laufenden Rahmens *18* aus Stein oder einem anderen entsprechenden Material mit Hilfe von Keilen

eingezwängt. Zur besseren Dichtung kann hier nötigenfalls ein unlösliches Pulver dienen.

Auf das Diaphragma wird dann das Asbestpulvergemisch geschichtet. Zur Erneuerung des Diaphragmas genügt es, den Deckel abzunehmen, die Scheidewand und den Rahmen herauszuheben, worauf sich das Diaphragma in wenigen Minuten leicht austauschen läßt.

Fig. 91 zeigt einen Apparat, welcher es ermöglicht, auch den Wasserstoff getrennt aufzufangen. Dies erfolgt dadurch, daß ein abdichtender Rand *15* sich rings um die Glocke auf einen umlaufenden Vorsprung derselben und auf den Rand des äußeren Gefäßes *10* stützt. Die Dichtung kann außerdem noch durch eine Flüssigkeitsschicht *16* erleichtert werden. Der Druck, unter welchem der Wasserstoff bei *17* austritt, ist leicht durch die Höheneinstellung des Abflusses bei *13* zu regeln.

Der Wasserstoff kann als solcher gewonnen werden, oder es wird durch Verbindung desselben mit dem gleichzeitig abfallenden Chlor in einem dem Knallgasgebläse ähnlichen Brenner direkt chemisch reine Salzsäure gewonnen.

Um von mitgerissenen Bläschen Natronlauge vollständig befreit zu werden, muß der Wasserstoff natürlich erst ein langes Rohr passieren oder über Körper mit großer Oberfläche streichen, ehe er dem Chlor zugeführt wird.

Ausübung und Diskussion im II. Teil.

09. D. R. P. Nr. 207 701. Ausgegeben den 4. März 1909. **Claus Nissen Riiber** in Kristiania. Verfahren zur Gewinnung von Alkalikarbonaten aus Alkalichloriden. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 23 Mai 1908 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von Alkalkarbonaten aus Alkalichloriden, dadurch gekennzeichnet, daß man das Alkalichlorid der Elektrolyse unterwirft, das entwickelte Chlor in Salzsaure überführt, mit Hilfe der Salzsäure mineralische Phosphate oder ähnliche Verbindungen in Lösung bringt, die so erhaltene Losung zwecks Ausfällung eines künstlichen Düngemittels mit kohlensaurem Kalk versetzt und die hierbei entstehende Kohlensäure in die durch die Elektrolyse erhaltene Alkalilauge zwecks Gewinnung von Alkalikarbonat leitet.

Beschreibung: Das Prinzip des vorliegenden Verfahrens ist aus dem Patentanspruch ohne weiteres verständlich.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das Verfahren gipfelt darin, mittels des gewonnenen Chlors Kohlensäure herzustellen und gleichzeitig bei der Herstellung künstlichen Düngemittels die Schwefelsäure durch aus dem Chlor gebildete Salzsäure zu ersetzen. Das Chlor wird also nur so hoch bewertet wie Schwefelsäure, und deshalb dürfte das Verfahren, selbst unter der Voraussetzung, daß es gl
führbar ist, kaum rentabel sein.

70. D. R. P. Nr. 216265. Ausgegeben den 9. November 1909. **Robert Hugh Forsythe Finlay** in Belfast (Irland). Verfahren zur Herstellung von Ammoniaksoda. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 19. Juni 1908 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Ammoniaksoda, dadurch gekennzeichnet, daß die vom Bikarbonat abfiltrierte Chlorammoniumlauge, gegebenenfalls nach Zusatz von Kochsalz der Elektrolyse unterworfen wird unter Benutzung von Elektrolysierzellen, deren Anodenräume lediglich mit Kochsalzlösung beschickt sind, oder unter Verwendung von Zellen, welche mit Kochsalz führenden Anoden- und besonders gespeisten, Kochsalz führenden Mittelzellen ausgestattet sind, wobei jeweils gegebenenfalls Kohlensäure in an sich bekannter Weise in die Kathodenräume eingeleitet werden kann.

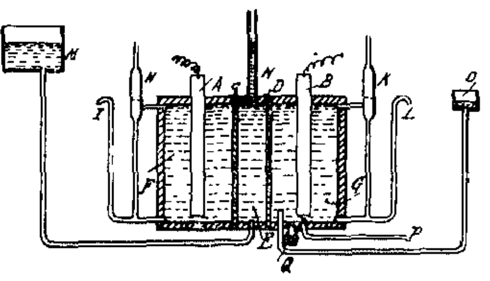


Fig. 92

Beschreibung Die Mittelkammer E (Fig 92) und die Anodenkammer F wird mit Kochsalzlösung beschickt, die Kathodenkammer G aber mit Chlorammoniumlösung In der Mittelkammer E herrscht ein Überdruck, welcher die Salzlösung veranlaßt, durch die Diaphragmen C und D in die Elektrodenräume zu treten. Dadurch nimmt das Lösungsvolumen in F und G zu und die überschüssige Lösung fließt durch I und L heraus H und K sind Gasabscheider für Chlor bezw. Wasserstoff, durch deren Anordnung auch eine Zirkulation der Lösung in den Elektrodenräumen hervorgerufen werden soll Das Ammoniak entweicht teils mit dem Wasserstoff bei K, von dem es auf bekannte Art getrennt wird, zum anderen Teil fließt es mit der Kathodenlösung bei L aus. Die bei L ausfließende Kathodenlösung wird mit Salz und Kohlensäure behandelt,

um Natriumbikarbonat daraus zu gewinnen. Die Kohlensäure kann aber auch durch das Rohr *P* direkt in die Kathodenlösung eingeblasen werden. In diesem Falle kann die Kathodenkammer mit Chlorammoniumlösung gespeist werden, die mit Kochsalz gesättigt ist. Das Natriumbikarbonat fällt dann in der Kathodenkammer aus und kann durch *Q* entfernt werden. *O* und *M* sind Gefäße für die Speiselösung.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es ist kaum anzunehmen, daß die Elektrolyse ohne Ammoniakverluste durchführbar ist. Der Ersatz des Kochsalzes durch das viel teurere Chlorammonium wird die Stromverluste zwar herabsetzen, die Betriebsspesen aber voraussichtlich sehr erhöhen. Die Gewinnung festen Produktes in der Kathodenkammer, dessen Entfernung durch einen Hahn schwierig ist, erscheint wenig zweckmäßig.

71. D. R. P. Nr. 227023. Ausgegeben den 15. Oktober 1910. **Bleach and Caustic Process Company** in New York. Einrichtung an elektrolytischen Zellen zur Ausführung des Verfahrens Hargreaves-Bird oder für ähnliche Zwecke. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 30. November 1906 ab.

Patentansprüche: 1. Einrichtung an elektrolytischen Zellen zur Ausführung des Verfahrens von Hargreaves-Bird oder für ähnliche Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß an der Außenseite der dem Diaphragma anliegenden Elektrode schräge Flüssigkeitsableiter angeordnet sind, durch welche unter dem Einfluß der Schwerkraft die Flüssigkeit, die durch die Elektrode hindurchdringt, an allen Punkten der Elektrodenfläche unmittelbar abgeleitet wird, wobei die die Flüssigkeitsableiter bildenden Drähte oder Streifen mit einer gelochten Platte Verbindung haben können, welche die von den Ableitungen abgeführte Flüssigkeit aufnimmt und zu diesem Zweck mit einer Vorrichtung zum Anpressen gegen die Ableiter und zur Verbindung der Ableiter an den Enden versehen ist.

2. Bei der Zelle nach Anspruch 1 die Anordnung von Einführungsplatten oder Schilden aus nichtleitendem Material zwischen den Kanten der Kathode und dem nichtleitenden Rahmen, gegen welchen die Kathode gepreßt wird, so daß diese Platte beliebig weit über den nichtleitenden Rahmen gegen die Mitte der Kathode hervorragen und eine einstellbare Einrichtung zur Verminderung oder Vergrößerung der wirksamen Kathodenfläche bilden.

Beschreibung: Auf beistehender Fig. 93 stellt *4* die Kohlenanode vor, welche von Kanälen *5*, *6* und *7* durchsetzt ist. Die Anode ruht auf dem Boden des Gefäßes. Die Kathode besteht aus einem Drahtgeflecht *11*, das mit abwärts geneigten, vorzugsweise federnden Drähten *15* versehen ist, die zur Laugenabführung dienen. Die Kathode liegt dem Diaphragma *13* an und wird mit diesem zusammen gegen eine Isolierschicht, beispiels-

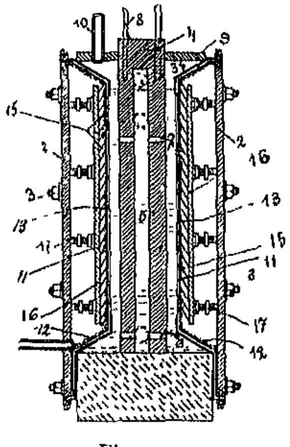


Fig. 93

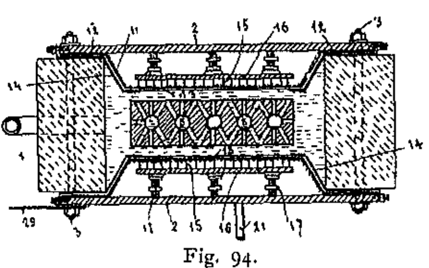


Fig. 94.

weise aus stark geölten Seidenstoffen, aus Glimmer, Hartgummi oder dgl angepreßt, die in der Mitte einen weiten Ausschnitt trägt und die Wirksamkeit der Kathode und des Diaphragmas auf diesen Ausschnitt beschränkt.

Die weitere Anordnung der Zelle ist aus den Figuren ohne weiteres ersichtlich, die Speiselösung fließt bei *10* ein, das Kathodenprodukt fließt aus dem Kathodenraum unten ab.

Ausübung und Diskussion sind im II. Teil.

72 D R P. Nr 227000. Ausgegeben am 22. Oktober 1910 **Dr. Adolf Clemm** in Mannheim. Verfahren zur Verarbeitung von Chlorbarium und Chlorstrontium auf Chlor und die entsprechenden Hydroxyde — Patentiert im Deutschen Reiche vom 12 Juli 1907 ab.

Patentansprüche: Verfahren zur Verarbeitung von Chlorbarium und Chlorstrontium auf gasförmiges Chlor und die entsprechenden Hydroxyde durch Elektrolyse, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösung dieser Chloride der fraktionierten Elektrolyse derart unterwirft, daß die elektrolytische Zersetzung unter ständiger Ableitung des sich entwickelnden Chlors nur bis zu dem Punkt getrieben wird, bei dem die Sättigung der Chloridlösung mit dem betreffenden Hydroxyd annähernd erreicht wird, worauf man die abgezogene Lösung stark abkühlt und den aus ihr auskristallisie-

renden Teil des Hydroxydes durch Abschleudern und Waschen in reinem Zustand gewinnt.

Beschreibung: Bariumchlorid soll vorzugsweise bei 50 bis 60° der Elektrolyse unterworfen werden; bei dieser Temperatur bleiben etwa 60 bis 70 g Bariumhydroxyd im Liter gelöst. Aus der abgezogenen Lösung wird der größte Teil des Hydroxydes durch Abkühlung abgeschieden. Der Rest kann durch Einleiten von Kohlensäure als Karbonat ausgefällt werden oder mit dem Chlorid, das wieder in den Prozeß zurückwandelt, in die Zelle eingeleitet werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Dieses Patent, dessen Beschreibung, streng genommen, über den Rahmen dieser Monographie hinausgeht, wurde nur vollständigkeitshalber aufgenommen. Es steht zu erwarten, daß man bei der Elektrolyse von Bariumchlorid leichter gute Ausbeuten erzielen wird, wie bei der Elektrolyse von Natriumchlorid, weil die erreichbare Bariumhydroxyd-Konzentration gering bleibt (etwa 0,4 normal), weil das Bariumhydroxyd auch weniger vollständig dissoziiert ist usf. Ob freilich eine solche Elektrolyse rentabel sein wird, hängt von den lokalen Verhältnissen ab.

73. D. R. P. Nr. 237676. Ausgegeben den 16 September 1911. **Gesellschaft für chemische Industrie** in Basel. Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung wäßriger Lösungen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 24. November 1908 ab.

Patentansprüche: 1. Elektrolytische Zersetzung von wäßrigen Lösungen nach dem sogenannten Aussiger Glockenverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt zwischen Anode und Kathode eine Anreicherung durch festes Salz erhält.

2. Glockenapparat zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen zwischen den Elektroden befindlichen, aus nicht leitendem Material hergestellten Salzträger, welcher gegebenenfalls in an sich bekannter Weise als Gasfänger dient und zu diesem Zweck in den gebräuchlichen Formen einer nach unten offenen Rinne oder eines zickzackartigen gespannten Gewebes oder dergl. ausgebildet ist.

Beschreibung: Das vorliegende Patent bezieht sich sowohl auf Zellen, die ohne Diaphragma arbeiten, wie auf solche, die mit Diaphragmen ausgerüstet sind. Der erstere Fall wird auf Fig. 95

dargestellt. Die Anordnung entspricht hier im großen und ganzen dem Aussiger Glockenverfahren, nur ist unterhalb der Anode *1* eine undurchlässige Platte *7* angeordnet, auf welche Salz *8* angehäuft ist, das durch ein Rohr *9* eingeführt werden kann. Die Speiselösung tritt bei *5* zu, *3* ist die Kathode.

Nach anderen Ausführungsarten soll die Kathode aber unterhalb der Anode angeordnet werden und zwar entweder unter durchlässigen Rinnen *10* (Fig. 96), auf welche Salz *11* geschichtet wird oder unterhalb eines zickzackförmig gespannten Gewebes *18* (Fig. 97), welches

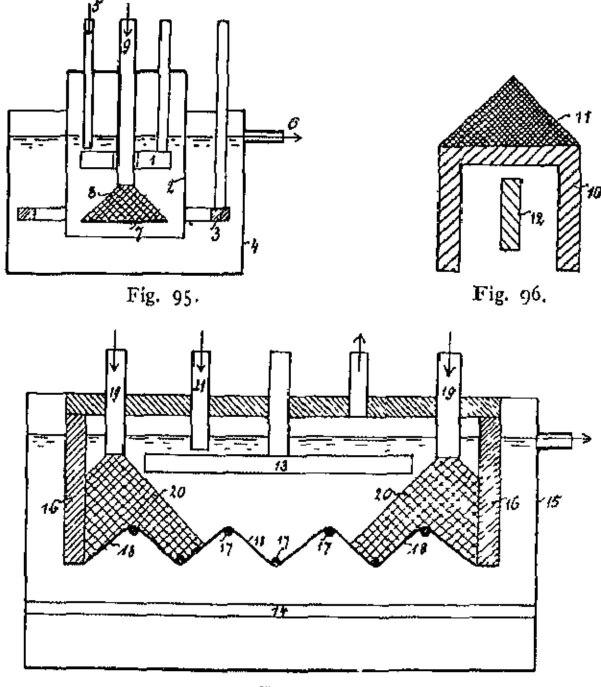


Fig. 95.

Fig. 96.

Fig. 97.

den Anodenraum völlig abschließt. Das Gewebe wird durch nichtleitende Stäbe *17* gespannt gehalten, das feste Salz *20* wird durch die Öffnungen *19* zugeführt und kommt auf einen Teil des Diaphragmas zu liegen. *14* stellt die Kathode vor, die mit dem eisernen Kasten *15* leitend verbunden ist. Der Wasserstoff sammelt sich unter dem Gewebe *18* an und wird seitlich abgeführt. Die Speiselösung wird bei *21* zugeführt.

Durch das eingeführte Salz soll Chlorkaliumlösung in der Nähe der Anoden stark angereichert werden, um die Konzentrations-

ıg auszugleichen, welche sie durch die Elektrolyse eı-
zufließende Lösung soll etwa 280 g KCl im Liter ent-
es sollen für jeden Liter Zufluß 168 g festes Salz zugeführt
. Die abfließende Lauge soll dann 300 g KOH neben 10,4 g
KCl im Liter enthalten.

Ausübung: Das Verfahren soll, wie es heißt, versuchsweise angewendet werden. Nähere Details über die gewählte Anordnung, sowie über die erzielten Ausbeuten sind nicht bekannt.

Diskussion: Die Idee, der Verarmung des Anolyten durch Zuführung festen Salzes entgegenzutreten, ist an sich durchaus nicht neu. (Vgl. D. R. P. Nr. 101 234, U. S. A. Pat. Nr. 401 700 usf.) Auch Griesheim-Elektron ordnet seit 30 Jahren im Anodenraum Salztöpfe an, deren Seitenwände perforiert sind (siehe II. Teil). Neu ist es hier aber, daß das feste Salz zwischen Anode und Kathode eingebracht wird. Ob es nicht zweckmäßiger wäre, das feste Salz näher zur Anode anzuordnen, mag dahingestellt bleiben. Nach der Anordnung der Fig. 97 steht es zu befürchten, daß sich Erdalkali-Hydroxyde, die sich oberhalb des Diaphragmas in der alkalischen Zone bilden, auf dem Diaphragma absetzen und dessen Durchlässigkeit vermindern. Auch dürfte das feste Salz den freien Querschnitt in unliebsamer Weise verengern. Kathodenlaugen, die zu stark mit Chlorid angereichert sind, scheiden beim Erkalten reichliche Mengen des Chlorides wieder aus, was im Betriebe leicht zu Unzuträglichkeiten führt.

Diaphragmen.

74\. D. R. P. Nr. 34888. Ausgegeben den 17. Februar 1886. **E. Matthes & Weber** in Duisburg. Verfahren zur Herstellung von porösen Körpern aus Zement. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 27. Mai 1885 ab.

Patentanspruch: Die Herstellung poröser Körper aus Zement durch Anrühren desselben mit konzentrierten Lösungen von Salzen der Alkalien, alkalischen Erden und Metalle und mit Säuren (z. B. Salzsäure, Salpeter- und Essigsäure), welche mit den Basen des Zements lösliche Verbindungen bilden, die sich bei dem auf Kosten des Wassers der Salzlösungen bezw. der Sauren stattfindenden Abbinden des Zements in fester Form fein verteilt in dem Zementkörper ausscheiden, derart, daß letzterem durch nachherige Auslaugung eine gleichmäßige Porositat erteilt wird.

Beschreibung. Die bisher für Zwecke der Filtration, Diffusion usw. gebräuchlichen porösen Korper aus Ton, Tiermembran, Pergamentpapier u. dergl. versagen in vielen Fallen ihren Dienst, besonders wenn sie der Einwirkung atzender Flüssigkeiten ausgesetzt sind. Um für solche Fälle geeignete poröse Korper herzustellen, verwenden wir nach vorliegender Erfindung Zement, der nach einem eigentümlichen Verfahren so behandelt wird, daß die notige Porositat erzielt wird, ohne die Widerstandsfähigkeit zu beeintrachtigen

Wenn Zement, rein oder mit Sand vermengt, durch Wasser abgebunden wird, so entsteht ein Körper, der nur auf ganz kurze Dauer eine gewisse geringe Porositat zeigt, dieselbe aber bald verliert, so daß er fur die oben angegebenen Zwecke unbrauchbar wird.

Um einen auf die Dauer für die Zwecke der Filtration, Diffusion usw. geeigneten porosen Zementkörper darzustellen, wird der Zement nach dem vorliegenden Verfahren statt mit reinem Wasser mit konzentrierten Salzlösungen und eventuell auch noch mit solchen Säuren, wie z. B. Salz- oder Salpetersäure, versetzt, welche mit einzelnen Bestandteilen des Zements lösliche Verbindungen bilden

Beim Abbinden entzieht der Zement jenen konzentrierten Salzlösungen das Wasser, wodurch die Salze selbst in fester Form fein zerteilt in dem Zementkörper ausgeschieden werden. Man erhält also nach dem Abbinden einen Zementkörper, der durch und durch von fein zerteilten löslichen Bestandteilen durchsetzt ist. Wird der Zementkörper nunmehr ausgelaugt, so erhält man einen äußerst fein und gleichmäßig porösen Körper, indem die löslichen Salze entfernt werden und die unlöslichen Bestandteile gewissermaßen das Skelett des Körpers bilden.

Wir verwenden hauptsächlich Kochsalz- und Chlorkaliumlösungen unter eventuellem Zusatz von Salz- oder Salpetersäure, z. B. auf: 1000 Teile Zement
720 „ Kochsalzlösung von 24° B.,
320 „ Salzsäure von 20° B.

Man rührt den Zement in einem passenden Gefäß mit der Kochsalzlösung an und setzt dann auch die Salzsäure unter Umrühren zu. Die so zubereitete dickflüssige Masse wird in die entsprechenden Formen gegossen, welche man ca. 24 Stunden unberührt stehen läßt, um die Zementkörper dann nach dieser Zeit, welche ungefähr zum Abbinden genügt, bei einer mäßigen Wärme von ca. 70° C zu trocknen.

Nach dem Abbinden und Festwerden der Zementkörper, deren Form den jeweiligen Bedürfnissen entspricht, können dieselben alsdann durch Auslaugen mit Wasser oder durch die spätere Benutzung selbst in den porösen Zustand übergeführt werden.

Ausübung: Dieses Patent, dessen Urheber Breuer ist, bildet die Grundlage des Griesheim-Verfahrens. Noch heute werden die Zementdiaphragmen in den Griesheim-Elektron-Anlagen auf diese Weise hergestellt, nur die Mengenverhältnisse sind etwas andere.

Naheres siehe im II. Teil.

75. D. R. P. Nr. 62912. Ausgegeben den 10. April 1891. **Caustic Soda and Chlorine Syndicate.**
Beschreibung siehe S. 31 ff.

76. D. R. P. Nr 63116. Ausgegeben den 8. Juli 1891. **A. Riekmann**, London. Albumindiaphragma für elektrolytische Zellen.

Beschreibung: Albumin (Bluteiweiß) wird in 2 Teilen Wasser bei 38° gelöst, passiert und zwischen erhitzten geölten Platten

koaguliert. Die Masse kann auch auf Papier, Pergament, Asbestblatt oder dergl. aufgetragen werden.

Ausübung: Diente als Diaphragma in den ersten Zellen Le Sueurs.

Diskussion: Die Lebensdauer solcher Diaphragmen betrug nur 2 bis 3 Tage, die Diaphragmen mußten später durch andere, beständigere ersetzt werden.

77. D. R. P. Nr. 64671. Ausgegeben den 9. November 1892. **Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall**, A. G., in Leopoldshall. Verfahren und Apparat zur Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 9. November 1890 ab.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Erzeugung elektrolytischer Diaphragmen durch die Elektrolyse selbst, dadurch, daß eine der bekannten, teils leicht zerstörbaren, teils zu sehr durchlässigen Membranen, wie Pergament, Asbestgewebe u. dergl., zur Trennung einer basische Salze, wie Calciumoxychlorid, Magnesiumoxychlorid usw., haltigen Anodenlösung und einer alkalisch wirkenden Lösung, wie ätzalkalihaltigen Kathodenlösung verwendet wird, derart, daß auf der als Unterlage benutzten ursprünglichen Membran ein poröser Belag erzielt wird.

2. Zur Ausführung des unter 1 geschützten Verfahrens die Einrichtung, daß die zu überziehende ursprüngliche Membran gegen ein gelochtes, als Kathode dienendes Metallblech und dieses letztere gegen einen Rahmen gepreßt wird, derart, daß eine geschlossene, Diaphragmen und Kathode enthaltende Kathodenzelle gebildet wird

Beschreibung Der poröse Belag wird auf elektroendosmotischem Wege hergestellt.

Ausübung: unbekannt.

78 D. R. P. Nr. 66720. **E. Andreoli.** Siehe S. 40 f.

79. D. R. P. Nr. 70727. **C. A. Faure.** Siehe S. 41.

80. D. R. P. Nr. 71378. Ausgegeben den 2. Oktober 1893. **Adolph Riekmann** in London. Diaphragma für elektrolytische Zellen. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 21. März 1893 ab.

Patentanspruch: Diaphragma für elektrolytische Zellen, bestehend aus mit Kaliumbichromat behandeltem Leim, der mit Asbest durchsetzt ist.

Beschreibung: siehe Brit. Pat. 2586 (1893).

81. D. R. P. Nr. 73 688. Ausgegeben den 11. Juni 1893. **Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning**, Höchst a. M. Elektrolytisches Diaphragma.

Patentanspruch: Elektrolytisches Diaphragma, bestehend aus einer osmotischen Platte (Asbestplatte u. dergl.), welche auf einer oder auf beiden Seiten mit jalousieartigen, schräg nach oben angeordneten Streifen versehen ist.

Beschreibung: Die Streifen sind so angeordnet, daß der tiefste Punkt eines Streifens von dem höchsten Punkt des nächst tieferen Streifens mindestens überdeckt wird. Die entwickelten Gase sollen dadurch vom Diaphragma ferngehalten werden und dasselbe nicht angreifen können. Die Diaphragmen werden vertikal eingesetzt.

Ausübung. Das Diaphragma wurde nur versuchsweise angewendet, es hat sich nicht bewährt.

Diskussion: Die Diaphragmen werden nicht so sehr durch das gasförmige als durch das gelöste Chlor angegriffen und weil der chlorhaltige Anolyt sauer reagiert. Die Diaphragmen haben Ähnlichkeit mit den Zwischenwänden des D. R. P. Nr. 629112.

82. D. R. P. Nr. 73 964. **Société Outhenin-Chalandre.** Siehe S. 15.

83. D. R. P. Nr. 76047. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Siehe S. 53 ff.

84. D. R. P. Nr. 76 704. **Riguelle.**

Asbestgewebe wird mit einem Brei von Kaolin oder Porzellanerde überzogen, durch Walzen geführt, in Stücke geschnitten, zu nahtlosen Hohlkörpern gepreßt und schließlich im Ofen gebrannt.

85. D. R. P. Nr. 78 539 (auch 73 637. **T. Craney.** Siehe S. 59

86. D. R. P. Nr. 78 732. Ausgegeben den 22. Dezember 1894. **Carl Pieper** in Berlin. Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. Januar 1894 ab.

Patentansprüche: 1. Ein säure- und alkalibeständiger Diaphragmenkasten für elektrolytische Zwecke mit einer durchlässigen Membran zwischen zwei Gittern aus parallelen säure- und alkalifesten Stäben oder Streifen gg^1, dadurch gekennzeichnet, daß das gesamte System an den Endflächen an Rahmen rr^1 befestigt ist, welche durch ihre Form den Grundriß und die Form des Gefäßes bestimmen.

Es folgen noch drei Nebenansprüche.

Beschreibung: Die Membran soll aus Asbestpappe, Glaswolle oder Pergamentpapier bestehen. Sie wird durch Glasstäbe versteift und zu Rahmen oder Kästen geformt. Figur siehe Brit. Pat. Nr. 15276 von 1894.

Ausübung: Die Diaphragmen wurden in Bitterfeld versuchsweise, doch mit geringem Erfolg angewendet.

87. D. R. P. Nr. 79258. Ausgegeben den 19. April 1894. **Dr. K. Kellner.** Seifen-Diaphragma für elektrolytische Zwecke. —

Patentanspruch: Zur elektrolytischen Zersetzung von Alkalisalzen Diaphragmen aus Seife allein oder in Verbindung mit einem unterstützenden Gerüste aus von den auftretenden Zersetzungsprodukten nicht angreifbarem Materiale, wie Glaswolle oder Asbest.

Beschreibung: Die Masse wird zu Platten oder Blöcken gegossen und nach dem Erstarren verwendet.

Ausübung: Die Verwendung ist mehrmals versucht worden, zuletzt vom Konsortium für elektrochem. Industrie (siehe D. R. P. Nr. 102361), bisher aber ohne durchschlagenden Erfolg.

Diskussion: Die Diaphragmen verschmieren sich leicht auf der Anodenseite.

88. D. R. P. Nr 80454 Ausgegeben den 17. Juli 1894. **A. Riekmann.** Elektrolytisches Diaphragma.

Beschreibung: Das aus Asbest (Papier, Tuch usw.) bestehende Diaphragma wird vermittelst einer aufgelagerten Schicht Sand oder eines gleichwertigen nichtleitenden Materials gegen die Kathode gedrückt, welche dem Diaphragma als Unterlage dient und aus mehreren Lagen Drahtnetz besteht

Ausübung. Das Diaphragma fand in der Zelle Le Sueurs Verwendung

89. D. R P. Nr. 82352. **Anciennes Salines Domaniales de l'Est,** A.-G. in Dieuze (Lothringen). Elektrolytisches Diaphragma. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 28. August 1894 ab

Patent-Anspruch: Aus den Karbonaten der Erdalkalien gebildete Diaphragmen für elektrolytische Zwecke.

Beschreibung: Man verwendet entweder natürliches oder künstlich zusammengesetztes Erdalkalikarbonat. Das Diaphragma soll geringen elektrischen Widerstand bei großer Haltbarkeit besitzen.

90. D.R.P. Nr. 85154. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Siehe S. 67 f.

91. D.R.P. Nr. 86101. Ausgegeben den 27. März 1895. **Dr. F. Heeren** in Hannover. Elektrolytisches Diaphragma aus Hartgummifilz.

Patentanspruch: Elektrolytisches Diaphragma aus Hartgummi.

Beschreibung: Gleichmäßig feine Hartgummidrehspäne werden auf einer 130° warmen Metallplatte in passender Schichtdicke ausgebreitet, durch Klopfen verfilzt und (zwischen zwei Platten) zusammengepreßt.

92. D.R.P. Nr. 88681. Ausgegeben den 9. Mai 1894. **Dr. E. Steffahny** in Berlin. Herstellung nitrierter, insbesondere als elektrolytische Membran verwendbarer Gewebe.

Es werden nicht die fertigen Gewebe nitriert, sondern nitrierte Fäden werden verwandt event. unter Zusatz von Asbest usw.

Diese Diaphragmen dienten seinerzeit zur elektrolytischen Zinkabscheidung nach Hoepfner und sind kaum für die Chloridelektrolyse anwendbar.

93. D.R.P. Nr. 89080. **Dr. C. Hoepfner** in Berlin. Elektrolytisches Diaphragma aus Glimmer. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 18. Juli 1894 ab.

Patentansprüche: 1. Elektrolytisches Diaphragma aus fein durchlochten Glimmerplatten.

2. Ein elektrolytisches Diaphragma gemäß Anspruch 1, bei welchem mehrere solcher Glimmerplatten zu einem Diaphragma mit oder ohne Zwischenlage von Asbest, Papier, Gewebe, Ton, Sand, Gallerte, Kohlenpulver oder anderen analogen durchlassigen Stoffen vereinigt sind.

Beschreibung: Nach Bedarf können mehrere perforierte Glimmerplatten unter Zwischenlage poröser Stoffe oder auch bloß vom Elektrolyten zu einem Diaphragma vereint werden. Glimmer übertrifft Glas in dünnen Platten in bezug auf Festigkeit, Elastizitat usw.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Trotz großer Dünne dürften diese Diaphragmen durch die starke Einschnürung der Strombahnen hohen elektrischen Widerstand besitzen.

94. D.R.P. Nr. 109362. **Dr. Ochs.**

Beschreibung: Bei der Herstellung von Zementdiaphragmen wird wohl, wie nach dem D.R.P. Nr. 34888 (S. 135) ein lösliches Salz zugesetzt, doch wird es durch dünnen Überzug einer wasserunlöslichen, das Abbinden des Zements nicht störenden Körpers, wie Paraffin, Wachs usw., versehen, damit es beim Formen und Erhärten der Zementmasse nicht gelöst oder verändert wird, das Abbinden nicht erschwert oder den Grad der Porosität nicht verringert. Nach dem Erhärten wird erst der Überzugsstoff durch Auslaugen oder Ausschmelzen entfernt, worauf das Salz in gewohnter Weise extrahiert wird.

95. D.R.P. Nr. 136273. Ausgegeben den 9. Juli 1901. **Ch. Combes** und **Al. Bigot.** Poröse Körper insbesondere für elektrolytische Zwecke.

Beschreibung: Künstlich hergestelltes oder natürliches Eisenoxyd wird mit Stoffen wie Tonerde, Kieselsäure usw. in fein gepulvertem Zustande geformt und nach Art der keramischen Produkte zwischen Rotglut und Verglasungpunkt der Masse gebrannt. Geeignet ist beispielsweise eine Mischung von 68 % Fe_2O_3, 25 % Al_2O_3, 7 % SiO_2. Diaphragmen aus dieser Mischung sollen sehr widerstandsfähig sein und zwar sowohl gegen Alkali wie gegen Chlor.

96. D.R.P. Nr. 143591. **Dr. Ochs.**

Beschreibung Zementpulver wird in Formen gebracht und durch gelinden Druck zusammengepreßt, dann einer feuchten Atmosphäre so lange ausgesetzt, bis die Abbindung genügend weit vorgeschritten ist, daß eine vermehrte Wasserzufuhr ohne Zerstörung der Formlinge möglich ist.

97. D.R.P. Nr. 144302. **Cuénod** und **Fournier.** Siehe S. 104 f.

98. D.R.P. Nr. 146101. **Cuénod** und **Fournier.** Siehe S. 106 ff

99. D.R.P. Nr. 162361. **Konsortium für elektrochemische Industrie.** Siehe S. 110.

100. D.R.P. Nr. 164720. **Dieselben.** Siehe S 111

101. D R P. Nr. 191234. **J. Billiter.** Siehe S. 119

102. D R.P. Nr. 237670. **Gesellschaft fur chemische Industrie** in Basel. Siehe S. 130.

103. D. R. P. Nr. 58956. Ausgegeben den 11. April 1890. **Société Electro-Métallurgique Française.**

Beschreibung: Kohlenplatten werden durch ein Gemenge aus heißem Teer, fein gepulvertem Koks, Zuckersirup mit 10 % Dextrin oder Gummiarabikum zusammengeklebt und in gußeisernen Öfen allmählich zur Rotglut erhitzt.

104. D. R. P. Nr. 60755. **A. Riekmann.** Siehe S. 24.

105. D. R. P. Nr. 62912. **Caustic Soda Syndicate.** Siehe S. 31.

106. D. R. P. Nr. 70727. **C. A. Faure.** Siehe S. 41.

107. D. R. P. Nr. 71674, 75917, 78539. **T. Craney.** Siehe S. 42.

108. D. R. P. Nr. 81893. **Hulin.** Siehe S. 62.

109. D. R. P. Nr. 85154, 88001. **Hargreaves-Bird.** Siehe S. 67, 69.

110. D. R. P. Nr. 87338. **Peyrusson.** Siehe S. 68.

111. D. R. P. Nr. 88341. Ausgegeben den 27. Oktober 1895. **W. C. Heraeus** in Hanau.

Beschreibung: Zwei oder mehrere Platinröhren werden mit einem gut leitenden Kern gefüllt (Hg oder Cu-Draht) und durch dünne Platinbleche verbunden. Durch Stege werden sie in entsprechender Entfernung gehalten.

112. D. R. P Nr. 90032. Ausgegeben den 8. Mai 1894. **Dr. E. Steffahny.**

Beschreibung: Gepreßte Kohle wird vor dem Brennen mit widerstandsfähigeren Retortenkohlenstücken bedeckt (durch Eindrücken oder Aufkitten). Oder es werden widerstandsfähigere Retortenkohlenstücke auf der fertigen Elektrode durch Einschieben in Nuten oder durch Aufschrauben befestigt.

113. D. R. P. Nr. 90636. **Dr. C. Hoepfner.**

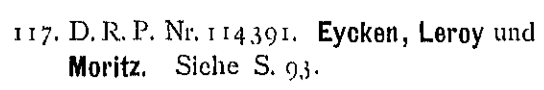
Beschreibung: Kleine, sonst wertlose Retortenkohlenstücke werden mit Asphalt oder Pech verkittet.

114. D. R. P. Nr. 94296. **E. Peyrusson.** Siehe S. 84.

115. D. R. P. Nr. 111289, 113055. **Hargreaves-Bird.** Siehe S. 88, 91.

116. D. R. P. Nr. 114193. **The General Electrolytic Parent Co. (Hargreaves-Bird).**

Beschreibung: Größere Elektroden sollen nach Fig. 98 aus kleinen Stücken zusammengesetzt werden. *a* ist die Zuleitung, *e* sind die Elektrodenstücke, *f* stromverbindende Klötze, *k* Isoliermasse. Der innere Hohlraum wird mit Öl gefüllt.



117. D. R. P. Nr. 114391. **Eycken, Leroy** und **Moritz.** Siehe S. 93.

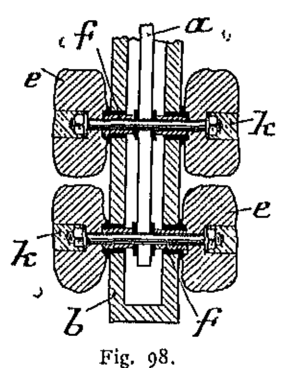


Fig. 98.

118. D. R. P. Nr. 124404. Ausgegeben den 28. Mai 1899. **H. Carmichael.**

Beschreibung: Platinelektroden werden nicht in Glas eingeschmolzen, sondern es werden die Kontaktdrahte durch ein Glas- oder Porzellanrohr geführt und darin in Asphalt, Harz oder dergl. eingebettet und eingekittet. Beim eventuellen Springen des Rohres soll der Leiter unversehrt bleiben.

119. D. R. P. Nr. 125882. Ausgegeben den 4. Dez. 1900. **Dr. A. Nettl.**

Beschreibung: Eine Röhre aus Glas oder dergl. wird geschlitzt, durch den Schlitz laßt man ein Platinblech herausragen, das an eine Kupferleitung (im Innern des Rohres) gelötet ist.

120. D. R. P. Nr. 128915. Ausgegeben den 18. Jan 1901. **Fraissinet.**

Beschreibung. Platinelektroden werden an Glasrohre, welche die Zuführung enthalten, etwa in ahnlicher Weise mit Gummiring angepreßt, wie man Porzellanstopsel an Bierflaschen anbringt, um diese zu verschließen.

121. D. R. P. Nr. 132588, ausgegeben den 22. Marz 1901, und Nr. 138537 ausgegeben den 13. Juni 1901. **W. C. Heraeus.**

Beschreibung. Platinstifte werden beiderseitig durch eine Glasröhre geführt, innen durch Kupferdraht oder Quecksilber verbunden. Außen dienen sie als Trager äußerst dünner angeschweißter Platinfolien, welche die Elektrodenflächen bilden.

122. D. R. P. Nr. 154653. Ausgegeben den 10 März 1903. **The General Electrolytic Parent Co.**

Beschreibung: Abänderung der im D. R. P. 114193 beschriebenen Anordnung. Die Verbindung erfolgt durch Kohlenstäbe (*d*),

ig. 99.

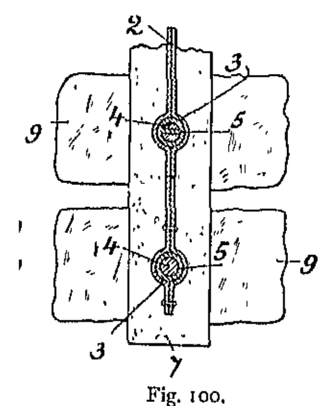


Fig. 100.

die durch ringförmige Ausbiegung des metallischen Leiters (2) hindurchgehen und durch Blei (5) mit diesem verbunden sind. 7 ist eine Isoliermasse (Zement). (Fig. 99, 100.)

123. D. R. P. Nr. 164720. **Konsortium für elektrochemische Industrie.** Siehe S. 111.




Fig. 101.

124. D. R. P. Nr. 170175. Ausgegeben den 13. April 1905. **Dr. F. Oettel.**

Beschreibung. Ein Kohlenkern wird mit Platinfolie bedeckt, indem man die Enden der Folie durch einen Glasstab oder dergl. in eine Längsnut preßt (Fig. 101).

125. D. R. P. Nr. 186453. Ausgegeben den 20. Januar 1906 **Thiele.**

Beschreibung: Die Enden vieler paralleler Platindrahte (die etwa durch ein Netzwerk verbunden sind) werden zwischen zwei Kupferschienen geklemmt, die als Stromzuführung dienen, in geringer Entfernung von den Schienen sind Glasperlen einzeln an jeden Platindraht geschmolzen. Die Schienen werden mit Blei in so dicker Schicht bedeckt, daß die Perlen eben noch frei bleiben. Die Zuführung wird dann in Zement oder Asphalt eingebettet, während die Drähte in das Bad reichen. Asphalt, Zement usw. halten auch bei Temperaturschwankungen fest an Glas und bilden mit den Glasperlen eine ganz dichte Verbindung (mit Platindrahten nicht).

Elektrodenmateriale.

126. D.R.P. Nr. 68748. Ausgegeben den 13. Nov. 1890. **Dr. C. Hoepfner.**

Ferrosilicium soll als Ersatz für Kohlenanoden dienen können.

127. D. R. P. Nr. 73221. Ausgegeben den 29. Juli 1893. **W. Spilker.**

Beschreibung: Zur Verminderung der Gaspolarisation werden Anoden aus Blei und Kohle oder Platin kombiniert. Das Blei geht

in Superoxyd über und auch die Kohle oder das Platin bedeckt sich mit dieser Verbindung.

128. D. R. P. Nr. 75930. **Dr. A. Coehn.** Siehe S. 53.

129. D. R. P. Nr. 77881. Ausgegeben den 22. September 1891. **Dr. C. Hoepfner.**

Die Elektrode soll nur oberflächlich aus Ferrosilicium, innen aus Kohle oder Eisen bestehen.

130. D. R. P. Nr. 92612. **Henry Blackman** in Neuyork. Anode für elektrolytische Zwecke. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 7. August 1895 ab.

Patentansprüche: 1. Anode für elektrolytische Zwecke, bestehend aus einer gegossenen Platte von magnetischem Eisenoxyd (wie Magnetit, Ilmenit), die gewünschtenfalls unter Anwendung ausreichender Schmelzmittel zur Beförderung der Schmelzung des Oxydes hergestellt sein kann.

2. Anode der in Anspruch 1 gekennzeichneten Art, welche aus sogenannter schwarzer Schlacke (black slag), welche als Hauptbestandteil magnetisches Eisenoxyd enthält, hergestellt ist.

3. Anode für elektrolytische Zwecke, bestehend aus einer Eisenplatte, welche mit einer dicken und undurchdringlich dichten, gemäß Anspruch 1 durch Guß hergestellten Schicht von magnetischem Eisenoxyd überzogen ist.

131. D. R. P. Nr. 140317. Ausgegeben den 9. Sept. 1902. **Dr. P. Ferchland.** Bleisuperoxyd-Anode.

Aus neutraler Bleinitratlösung, die durch Zusatz von Bleioxyd (Bleihydroxyd, -karbonat usw.) neutral gehalten wird, schlägt man anodisch PbO_2 nieder.

132. D. R. P. Nr. 157122. **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron** in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke. — Patentiert im Deutschen Reiche vom 20. März 1902 ab.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Elektroden für elektrolytische Zwecke durch Schmelzen von Eisenoxyd und Gießen in passende Formen, dadurch gekennzeichnet, daß zum Schmelzen im elektrischen Ofen technisch reines nichtmagnetisches Eisenoxyd verwendet wird.

133. D. R. P. Nr. 160967. **J. Heibling.** Siehe S. 109.

134. D. R. P. Nr. 193367. Ausgegeben den 21. Dezember 1906. **Chemische Fabrik Griesheim-Elektron** in Frankfurt a. M.

Patentansprüche: 1. Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus geschmolzenem Eisenoxyd, dadurch gekennzeichnet, daß man der zum Gießen der Elektroden bestimmten, noch feuerflüssigen oxydischen Schmelze ein Metalloxyd, wie Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, zusetzt, zum Zwecke, in der Schmelze vorhandenes Oxydul in magnetisches Oxyd überzuführen,

2. daß man die in die Formen gegossene Schmelze nur so weit abkühlen läßt, bis an der Formwand eine genügend starke Schicht erstarrt, den überflüssigen Inhalt ausgießt, eventuell durch gut leitendes Metall ersetzt,

3. daß man in die Schmelze vor dem völligen Erstarren einen gut leitenden Metallstab einsetzt.

135. D. R. P. Nr. 211300 vom 22. November 1907. **Konsortium für elektrochemische Industrie,** G. m. b. H. in Nürnberg

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von aus Eisenoxyduloxyd bestehenden Elektroden für elektrolytische und andere Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisen in Sauerstoff oder in sauerstoffreichen Gasen verbrennt und das aus Eisenoxyduloxyd bestehende Verbrennungsprodukt in Formen erstarren läßt.

136. D. R. P. Nr. 212795 vom 7. Juli 1908. **Dr. Paul Askenasy** in Karlsruhe i. B.

Patentanspruch: Verfahren zur Erzeugung von Eisenoxyduloxydelektroden für die Elektrolyse unter Anwendung von verbrennendem Eisen als Ausgangsmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemenge von Eisenpulver mit beim Erhitzen Sauerstoff leicht abgebenden festen Körpern, wie Chloraten oder Perchloraten, mit oder ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels zweckmäßig in einer der zu erzeugenden Elektrode entsprechenden Form zur Reaktion bringt, wobei das durch die Reaktionswärme im Schmelzen erhaltene, zu Boden sinkende Eisenoxyduloxyd im Reaktionsherd selbst in geeigneter Form erstarrt.

Beschreibung: Es werden z. B. 2 kg Eisenpulver mit 2 kg Kaliumchlorat, 20 g Bariumchlorat und 500 g natürlichem, reinem Magnetit gemischt, in eine passende, nach oben erweiterte Form gebracht, eventuell noch zusammengepreßt und entzündet. Das

Gemisch brennt rasch ab, das entstandene Chlorid verdampft größtenteils und in der Form verbleibt geschmolzenes Eisenoxyduloxyd und erstarrt.

Diskussion zu 132, 134—136: Den Hauptvorteil der Eisenoxyduloxydelektroden bildet ihre Beständigkeit nicht allein gegen anodisch entwickelten Chlor, sondern auch gegen anodisch gebildeten Sauerstoff. Ihre Verwendung bringt daher dort besondere Vorteile gegenüber den Kohlenelektroden, wo letztere relativ rasch verzehrt werden, also besonders in Zellen, die mit geringerer Stromausbeute arbeiten. Einen wesentlichen Nachteil der Eisenoxyduloxydelektroden muß man aber in der hohen Überspannung erblicken, die an ihnen herrscht (vgl. S. 10f.) und auch ihre relativ geringe Leitfähigkeit ist ein Fehler. Sie werden deshalb nur bei relativ niederen Stromdichten Anwendung finden können (200 bis 300 Amp. pro Quadratmeter Diaphragmenfläche). Ein zu hoher Gehalt an Eisenoxydul läßt die Elektroden beim Erstarren leicht rissig werden, nach den Patenten Nr. 193367 und 212795 läßt sich dieser Übelstand aber beheben. Die Nachteile, welche die relativ geringe Leitfähigkeit verursacht, dürften durch die Anordnung des Patentes Nr. 193367 wesentlich verringert werden.

Näheres betreffs Ausübung und Diskussion der Patente über Diaphragmen, Elektroden und Elektrodenkonstruktionen usw siehe im II. Teil

II. Britische Patente.

1. **William Cooke.** Brit. Pat. Nr. 13620 vom 3. Mai 1851. Verbesserungen in der Fabrikation von Natron und dessen Karbonat.

Beschreibung: Ein großer Behälter wird durch zwei vertikale Diaphragmen in drei Abteilungen geteilt. Die mittlere wird mit reinem Wasser beschickt und nimmt Kupferplatten auf, die äußeren füllt man mit gesättigter Kochsalzlösung und mit Eisenstücken. Das Eisen wird mit dem Kupfer metallisch verbunden, es entsteht ein galvanisches Element, in welchem Eisen in Lösung geht. So bildet sich Eisenchlorid in den Außenkammern, Ätznatron und Wasserstoff in der Mittelkammer. Die Zersetzung des Salzes soll in einem Gefäße von 11 Fuß Länge, 6 Fuß Breite, 3 Fuß Tiefe bei 21° eine Woche währen, nach dieser Zeit soll die Mittelkammer eine Lösung von 40 Pfund Ätznatron neben wenig Kochsalz im Kubikfuß enthalten.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: In der Patentliteratur tritt hier zum ersten Male der Vorschlag auf, Ätznatron auf elektrischem Wege aus Kochsalz zu gewinnen, wenn es sich auch vorläufig nicht um eine Elektrolyse, sondern um die Betätigung eines galvanischen Elementes handelt. Obgleich der Name des Anmelders nicht bekannt ist (das Patent ist als Mitteilung genommen worden), bildet diese Urkunde ein historisches Dokument.

2. **Charles Watt.** Brit. Pat. Nr. 13755 vom 25. September 1851.

Beschreibung: Eine Daniellsche Batterie von sechs Zellen soll als Stromquelle für die Durchführung der Elektrolyse dienen. Unter anderen Beispielen wird die Elektrolyse von Kochsalzlösung beschrieben. Die Zellenkonstruktion wird durch Fig. 102 versinnlicht. Das Gefäß *B* wird von einem Dampfmantel umgeben, der

Dampf strömt bei *a* zu. *E*, *E* sind die Elektroden, *G* ein Thermometer. Es wird die Darstellung von Ätznatron und Chlor, von Hypochlorit und von Chlorat beschrieben. In den letzteren Fällen dient die untere Elektrode als Anode und die Temperatur wird gesteigert.

Ausübung: unbekannt.

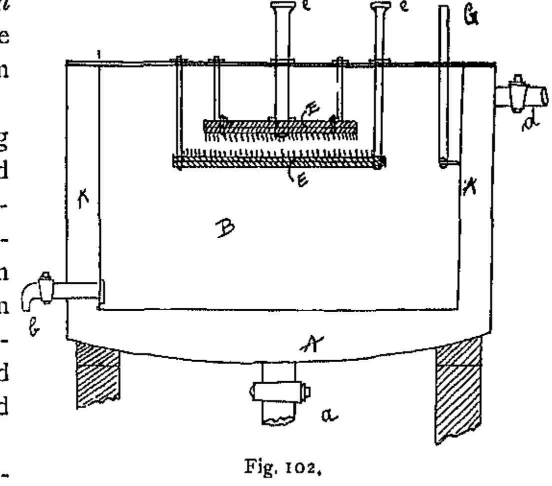


Fig. 102.

Diskussion: In diesem Patent wird zum ersten Male die Elektrolyse von Kochsalz beschrieben, die Beschreibung der Überführung der ersten Produkte Chlor und Ätznatron in Hypochlorit bezw. Chlorat ist recht sachgemäß. Solange es keine Dynamomaschinen gab, konnten Vorschläge zur elektrolytischen Gewinnung solcher Produkte freilich keine technische Verwendung finden.

3. **E. St. Stanley.** Brit. Pat. Nr 811 vom 5 April 1853

Beschreibung. Auf ahnliche Art wie im Brit. Pat. Nr 13620 (1851) Cookes, soll Ätznatron neben Eisenchlorid gewonnen werden.

4. [**Syers.** Brit Pat. Nr. 317 vom Jahre 1858 (bloß vorläufige Beschreibung).

Beschreibung· Es wird eine galvanische Zelle Erz-Wasser-Kathodenlösung zusammengestellt, auf der Elektrode, die man in die Kochsalzlösung einfuhrt, soll sich Metall niederschlagen, das aus dem Erze durch Chlor extrahiert wird.]

5 **Fitz-Gerald** und **Molloy.** Brit. Pat. Nr. 1376 vom Jahre 1872.

Beschreibung: Zur Vergrößerung der Anodenoberflache wird eine Kohlenanode aus mehreren Kohlenplatten oder aus Kohlenstaben zusammengesetzt, man kann eine Bohrung durch alle Kohlenstäbe führen und einen zylindrischen Kohlenstab in diese Bohrung einsetzen, die Kohlenanode kann mit Kohlenklein umgeben werden. Die Elektroden werden vorteilhafterweise paraffiniert oder mit

Wasser getränkt. Der Anschluß der Anoden erfolgt am besten durch eine Schelle mit Schrauben unter Zwischenlage einer Platinfolie. Die Kathode kann gleichfalls aus Kohle oder aber aus Metall (z. B. verzinntem Eisen) bestehen. Man verwendet Diaphragmen aus unglasiertem Ton, am besten zwei Diaphragmen und füllt den Zwischenraum mit Salzlösung. Auch aus vegetabilischem Pergament lassen sich Diaphragmen herstellen. Das Chlor wird durch Kalkmilch oder durch Kathodenlauge absorbiert.

6. **C. A. Faure.** Brit. Pat. Nr. 1742 vom Jahre 1872.

Beschreibung: Abermals soll Ätznatron neben Eisenchlorid dargestellt werden. Den Strom sollen Thermoelemente liefern, es sollen Diaphragmen aus Leinwand Verwendung finden, in die Kathodenzelle kann man Eisenoxyd eintragen.

7. **R. Werdermann.** Brit. Pat. Nr. 1934 vom Jahre 1873.

Beschreibung: Es soll Subchlorid dargestellt, dann mit Wasser in Chlorid und Ätzalkali zerlegt werden.

Diskussion: Leider geht das bloß auf dem Papier.

8. **W. Clark (D. F. Lontin).** Brit. Pat. Nr. 473 vom Jahre 1875.

Beschreibung: Es wird die Verwendung von Dynamomaschinen für die Elektrolyse von Chloralkalien patentiert[1].

9. **T. Morgan (T. Wastchuk** und **N. Glouchoff)** Brit. Pat. Nr. 5030 vom Jahre 1879 und Nr. 4085 vom Jahre 1880. Siehe D. R. P. 10039 S. 14.

1881.

10. **W. A. Barlow.** Brit. Pat. Nr. 1897 vom Jahre 1881.

Beschreibung: Abermals wird die Verwendung der Dynamomaschinen für elektrolytische Zwecke patentiert unter Angabe konstruktiver Details der Maschinen, die hierfür geeignet sind.

1882.

11. **J. B. Spence** und **A. Watt.** Brit. Pat. Nr. 1630 vom Jahre 1882.

Beschreibung: Anoden und Kathoden bestehen aus Retortenkohle und werden durch ein Gipsdiaphragma getrennt. Der Wasserstoff soll verbrannt werden und dabei dazu dienen, den Antrieb der Dynamo etwas zu verbilligen.

1884.

12. **W. S. Richardson** und **W. J. Grey.** Brit. Pat. Nr. 4417 vom Jahre 1884

Beschreibung: Ohne Angabe besonderer Details oder besonderer Konstruktionen wird die Elektrolyse von Kochsalz patentiert

13. **Dr. C. Hoepfner.** Brit. Pat. Nr. 6736 vom Jahre 1884. Siehe D. R. P. Nr. 30222 S. 15.

1887.

14. **J. Marx.** Brit. Pat. Nr. 6417 vom Jahre 1887.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 46318 und 48757. S. 17

1888.

15. **F. Trickett** und **J. Noad.** Brit. Pat. Nr. 7754 vom Jahre 1888.

Beschreibung: Es soll anodisch wieder ein Metallchlorid gebildet werden, diesmal soll man aber vom Metalloxyd ausgehen, das aus dem Chlorid durch Rösten regeneriert werden kann. Zu der Kathodenlauge setzt man Calciumkarbonat zu, es soll Kohlensäure abgeben und die verunreinigenden Metalle niederschlagen.

16. **T. Parker** u. **A. E. Robinson.** Brit. Pat. Nr. 14199 vom Jahre 1888.

Beschreibung: Es soll ohne Diaphragma unter ständigem Durchleiten von Kohlensäure gearbeitet werden. Die Kohlensäure zersetzt anfangs gebildetes Hypochlorit unter Bildung von Alkalikarbonat, mengt sich dem Chlorgas bei, das anodisch entwickelt wird, zieht zum Teil mit diesem ab und ist davon leicht(?) zu trennen.

17. **J. Greenwood.** Brit Pat Nr. 14239 vom Jahre 1888.

Beschreibung In einem Gefäße sind vertikale Kohlenkathoden ringförmig um eine poröse Zelle gruppiert, in deren Mitte eine Kohlenanode angeordnet ist. Die innere Zelle wird mit Wasser gespeist, das äußere Gefäß aber mit konzentrierter Kochsalzlösung

1889.

18. **T. Parker** und **A. E. Robinson.** Brit. Pat. Nr. 2310 vom 9. Februar 1889.

Beschreibung: Eine Zelle wird durch ein Diaphragma in zwei Kammern geteilt, die eine Kammer wird mit Kochsalzlösung beschickt, die andere mit einer Sulfatlösung, am besten mit Eisenvitriol (oder Kupfer- oder Zinksulfat). Erstere dient als Anolyt, letztere als

Katholyt. Es bildet sich anodisch Chlor, kathodisch wird Metall abgeschieden, eine Sulfatlösung bleibt schließlich in der Zelle zurück.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Schwierigkeit der Elektrolyse wird hier umgangen, allem Anschein nach aber in keiner glücklichen Art. Bei der Elektrolyse müssen SO_4''-Ionen in den Anodenraum gelangen, die Metalle dürften sich an der Kathode kaum in glatter Form abscheiden, in beiden Räumen dürften deshalb Störungen auftreten.

19. **W. H. Dowland** und **W. Mills.** Brit. Pat. Nr. 2331 vom 9. Februar 1889.

Beschreibung: Eine Zelle wird durch poröse Scheidewände in drei Abteilungen geteilt. In die mittlere Abteilung trägt man festes Kochsalz ein; die eine Außenabteilung dient als Anodenkammer, die andere größere als Kathodenkammer, erstere wird mit Wasser, letztere mit schwacher Alkalilösung beschickt, die elektrolytisch entwickelten Gase werden abgeführt.

1890.

20. **J. C. Richardson** und **T. J. Holland.** Brit. Pat. Nr. 2206 vom 12. Februar 1890.

Beschreibung: Die Elektrolyse wird in vertikaler oder horizontaler Anordnung mit oder ohne Diaphragma durchgeführt. Um einer mechanischen Vermengung des Katholyten mit dem Anolyten durch auftretende Wasserstoffblasen vorzubeugen, wird die Kathode mit Kupferoxydpulver bedeckt, das als Depolarisator wirkt, so daß kein Wasserstoff entwickelt wird. Wenn das Oxyd verbraucht ist, wird es durch Erhitzung an der Luft regeneriert.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion. Die Idee kathodische Depolarisatoren zu verwenden ist nicht neu, sie wurde von Höpfner im Brit. Pat. Nr. 6736 resp. D. R. P. Nr. 30222 (siehe S. 15) schon im Jahre 1884 ausgesprochen. Neu ist der Vorschlag, die Elektrolyse unter Verwendung kathodischer Depolarisatoren ohne Diaphragma durchzuführen. Verwendet man einen energischen kathodischen Depolarisator, der jede Wasserstoffentwicklung unterbindet, ohne sich sonst noch an der Elektrolyse zu beteiligen, so ist dies allerdings bei horizontaler Anordnung durchführbar. Die Verwendung fester Depolarisatoren, die periodisch aus der Zelle entfernt und regeneriert werden müssen, ist aber mit Unzuträglichkeiten verbunden, welche durch den Spannungsgewinn von einigen Zehntel Volts nicht aufgewogen

werden. Auch dürfte das Auftreten freien Wasserstoffs hier nicht sicher genug ausgeschlossen sein.

21. **J. C. Richardson** und **T. J. Holland.** Brit. Pat. Nr. 2297 vom 12. Februar 1890.

Beschreibung: Eine Zelle *A* wird durch zwei undurchlässige Wände *a* (Fig. 103), die nicht bis zum Boden reichen, in drei Kammern *B*, *C*, *D* geteilt. Im oberen Teile der äußeren Kammern *B*,

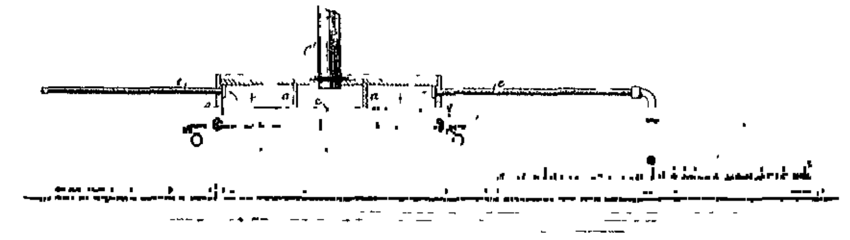


Fig. 103.

D werden horizontale Kohleanoden angeordnet, und ebenso eine Kathode aus Kupferstreifen oder Kupfergitter in der Mittelkammer *C*. Das Alkali wird bei *c* abgezogen, die Speiselösung fließt bei *b* zu, das Chlorgas entweicht durch *e* und wird über Ätzkalk geleitet.

Ausübung: unbekannt. Versuche dürften in St. Helens ausgeführt worden sein.

Diskussion: Dieses Verfahren dürfte den ersten Vorläufer des Glockenverfahrens bilden. Die Anordnung ist im Prinzipe wenig verschieden, die Zirkulation ist im großen ganzen ähnlich, nur wird die Speiselösung hier nicht oberhalb der Anoden, sondern etwa in derselben Höhe zugeführt und dies muß schlechte Ausbeuten verursacht haben.

22. **J. Marx.** Brit. Pat. Nr. 6206 vom 24. April 1890.
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 57670, S. 23.

23. **G. Nahnsen.** Brit. Pat. Nr. 11690 vom 26. Juli 1890.
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 53395, S. 21.

24. **J. Greenwood.** Brit. Pat. Nr. 18900 vom 22. November 1890.
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 62912, S. 31.

25. **H. H. Lake (Roberts** und **Mc Graw).** Brit. Pat. Nr. 20111 vom 9. Dezember 1890.

Beschreibung: Man elektrolysiert entweder mit unangreifbaren Anoden oder mit Eisenanoden und gewinnt dann Eisenchlorid. Es werden Diaphragmen benutzt, die aus einem Rahmenwerk aus undurchlässigem Material hergestellt sind, dessen Seitenflächen mit Asbestgewebe bespannt und mit Tuch umgeben werden, welches man mit Säure vorbehandelt(!), oder der Kasten wird mit gepulvertem Anthrazit oder gelatinöser Kieselsäure, Tonerde usw. gefüllt.

1891.

26. **J. Marx.** Brit. Pat. Nr. 3738 vom 2. März 1891, im D. R. P. Nr. 57670 enthalten.

27. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 5547 vom 31. März 1891.

Beschreibung: Die Zellen werden aus einzelnen isolierenden Rahmen *F* filterpressenartig zusammengesetzt (Fig. 104). Jeder Rahmen trägt eine Anzahl vertikaler, stabförmiger oder plattenförmiger Elektroden *E*, die in einen gemeinsamen Elektrodenkopf eingeschmolzen sind. Die einzelnen Kammern sind durch Filtertücher *D* getrennt und besitzen Zulauf *r* und Abläufe r^2, r^3, sie werden der Reihe nach abwechselnd an den positiven oder negativen Pol angeschlossen, entsprechend korrespondieren die einzelnen Kammern abwechselnd mit dem Ablauf r^2 oder r^3. Da man die Gase durch dieselben Öffnungen entweichen laßt, sind diese weit gehalten und oben angeordnet.

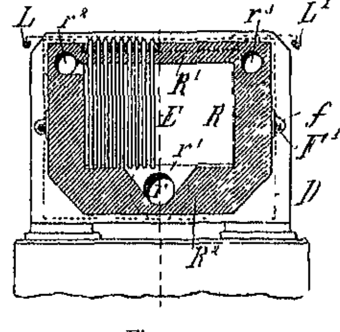


Fig. 104.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion. Die Anordnung ist originell, aber etwas unubersichtlich, die einzelnen Zellen sind schwer zuganglich. Bei einer Elektrolyse, bei welcher Diaphragmen und Anoden einer Zerstorung ausgesetzt sind, bildet dies einen erheblichen Nachteil. Es ist unzweckmäßig Anoden- und Kathodenkammern zu speisen, es wäre vorteilhafter gewesen, die Speiselösung dem Anodenraum allein zuzuführen.

Die filterpressenartige Anordnung Kellners hat mehrere Nachahmer gefunden, vgl. D. R. P. Nr. 89782, S. 83; Nr. 114391, S. 93 usf.

28. **E. A. Le Sueur.** Brit. Pat. Nr. 5983 vom 7. April 1891.

Beschreibung: D. R. P. Nr. 62912 vom 10. April 1891, S. 31.

29. **E. E. Lever.** Brit. Pat. Nr. 11620 vom 8. Juli 1891.

Beschreibung: Die Zellenkonstruktion weist kaum etwas Bemerkenswertes auf, sie wird durch ein poröses Diaphragma aus keramischer Masse in einen Kathoden- und Anodenraum unterteilt. Das Diaphragma wird in Nuten eingekittet, die in den Zellenwänden und dem Deckel ausgespart sind. Während der Elektrolyse wird die Zelle von unten durch Dampf geheizt, der durch den doppelten Boden strömt. Die vertikalen Elektroden sollen aus Kohle, Platin, platinierter Kohle oder dergl. hergestellt werden. Der Anolyt dient zu Bleichzwecken.

30. **E. A. Le Sueur.** Brit. Pat. Nr. 15050 vom 5. September 1891.

Beschreibung: Zur Zerstörung des Alkalis, das in Anodennähe dringt, werden kleine Mengen der entsprechenden Halogensäure (also Salzsäure bei der Chlorgewinnung) oder entsprechende Haloidsalze des Mangans im Anodenraum zugesetzt.

Ausübung: Siehe II. Teil

Diskussion. Kohlenanoden können hierdurch allerdings vor schnellerem Zerfalle geschützt werden, aber nur, indem man eine entsprechende Menge Kathodenprodukt wieder neutralisiert.

31. **E. Andreoli.** Brit. Pat. Nr. 18507 vom 28. Oktober 1891

Beschreibung Anolyt und Katholyt zirkulieren getrennt. Die innere Anodenzelle wird von einem Diaphragma eingeschlossen, das außen unmittelbar an Kathoden aus Eisenstücken grenzt, welche den Zwischenraum zwischen dem äußeren Eisengefäß und der Anodenzelle ausfüllen. Führt man unreinen Alkohol durch den Kathodenraum, so werden verunreinigende Aldehyde zu Alkohol reduziert

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Alkohol kann auf andere Art besser und einfacher gereinigt werden, im übrigen weist die Anordnung gar nichts Neues auf.

32. **J. C. Richardson.** Brit. Pat. Nr. 19704 vom 13. Nov. 1891.

Beschreibung: Es handelt sich hier um eine Ausbildung des Verfahrens, das im Brit. Pat. Nr. 2296 vom Jahre 1890 (S 152) beschrieben wurde. Der feste Depolarisator wird auf einer Seite

durch einen Trichter auf ein Band ohne Ende geführt, das als Kathode dient und das im unteren Teile des Bades wagrecht unter den Anoden läuft. Vom Bande fällt der teilweise reduzierte Depolarisator in einen Behälter und wird daraus durch ein Becherwerk aus dem Bade gehoben. Die Speiselösung fließt in Anodennähe zu, das Alkali wird unten abgezogen, die Anode wird von einer, unten offenen, Glocke umgeben.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der früher diskontinuierliche Prozeß kann nach dieser Neuerung kontinuierlich durchgeführt werden. Es bleibt aber wie früher zu befürchten, daß die Wasserstoffentwicklung nicht völlig beseitigt werden dürfte. Die Bewegung der Flüssigkeit durch das herabfallende Pulver und das Becherwerk muß eine Schichtung erschweren.

33. **G. Bamberg.** Brit. Pat. Nr. 20413 vom 24. Nov. 1891.

Beschreibung: Anoden- und Kathodenkammer werden durch eine vertikale poröse Wand getrennt, die vom Deckel zwar nicht bis auf den Boden, doch bis in den Zwischenraum ragt, der zwischen zwei vertikalen, vom Boden aufwärts bis etwa in die Mitte des Bades ragenden Wänden gebildet wird. Dieser Zwischenraum wird mit Kalk gefüllt, der durch eine eigene Öffnung eingetragen und entfernt werden kann und der durch das freiwerdende Chlor in Chlorkalk übergeführt werden soll (!). Die Anoden sind aus Kohle, die Kathoden aus Kupfer. In der Kathodenkammer befindet sich ein durchlöcherter Korb zur Aufnahme festen Salzes. Die Art in der die Zirkulation durchgeführt wird, findet keine Erörterung.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: erübrigt sich.

34. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 20713 vom 27. November 1891.

Beschreibung: Als Kernpunkte sind hervorzuheben: 1. die Verwendung gesättigt gehaltener Salzlösung; 2. die schnelle Vorbeiführung derselben an den Elektroden; 3. die Entfernung des Wasserstoffes durch Evakuieren oder Durchleiten von Kohlensäuregas.

Die Herstellung der Anoden ist sehr eigenartig: Holzzellulose soll in Zinkchlorid gelöst werden, die Lösung wird eingedampft, darauf wird mit gepulverter Retortenkohle eine Paste hergestellt, die man in Formen preßt, wäscht, trocknet, mit schweren Kohlen-

wasserstoffen tränkt und mit Kohlenstaub in einem Muffelofen erhitzt. Die Elektroden werden dann mit Bleisalz getränkt, zunächst in Schwefelsäure als Kathoden, dann als Anoden verwendet, um das Bleisalz in Blei, dann in Bleisuperoxyd überzuführen. Sie können dann noch mit Paraffin getränkt werden.

Auch zur Herstellung der Diaphragmen dient Holzzellulose, die mit Wasserglas getränkt und dann mit Salzsäure behandelt wird. Die Poren der Zelluloseblätter sind dann mit gelatinöser Kieselsäure gefüllt, die Blätter werden am besten zwischen Maschengewebe eingeführt, die auf der Anodenseite aus Roßhaar, auf der Kathodenseite aus Draht hergestellt werden.

Die Zersetzer haben die Konstruktion des Brit. Pat. Nr. 5547 vom Jahre 1891. Die Lösung wird entweder in oder außerhalb der Zelle geheizt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Verwendung konzentrierter, am besten gesättigter Salzlösungen ist sehr vorteilhaft (siehe S. 3). Ob man die Lösung in schnellem Strome öfters, oder in langsamerem Strome nur einmal an den Kathoden vorbeiführt, ist gleichgültig. Die Entfernung des Wasserstoffes bildet niemals Schwierigkeit, das Einleiten von Kohlensäure verringert die Ausbeuteverluste, weil die schnelleren OH'-Ionen durch trägere Karbonationen ersetzt werden, man gewinnt aber weniger hochwertiges Kathodenprodukt.

Ein Gemisch von Kohle und Bleisuperoxyd gibt kein gutes Anodenmaterial, Bleisuperoxyd wird angegriffen, die Anoden zerfallen schnell. Die Diaphragmen, die hier beschrieben werden, besitzen gleichfalls keine lange Lebensdauer, Roßhaar wird in der Anodenkammer in wenigen Stunden zerstört.

1892.

35. **H. H. Lake (E. B. Cutten).** Brit. Pat. Nr. 88 vom 2. Januar 1892. Siehe D. R. P. Nr. 69401 S. 39.

Beschreibung: Die Anordnung der aus dem D. R. P. Nr. 69461 bekannten Zelle wird durch Fig. 105 versinnlicht.

Die Zelle wird mit festem Salz H, J und mit Lösung

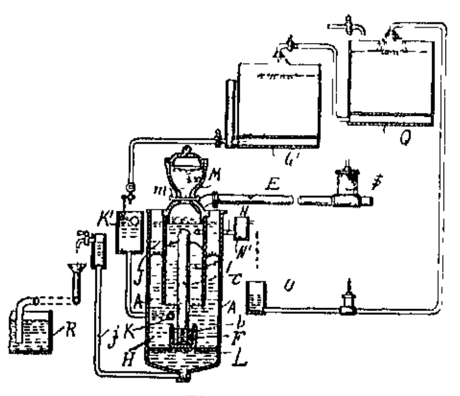


Fig. 105.

beschickt, letztere wird in Q und Q' nachgesättigt. Sie fließt durch die Zelle von unten nach oben. Das Alkali wird bei j abgezogen, das Chlor von der Pumpe s abgesaugt.

36. **E. Hermite** und **A. Dubosc.** Brit. Pat. Nr. 6467 vom 4. April 1892.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 66089 S. 36.

37. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 9346 vom 17. Mai 1892.

Beschreibung: Die stabförmigen Kohlenanoden werden mit Salz oder Kohlenpulver umgeben und von Diaphragmen eingeschlossen die aus gelochten Platten aus keramischer Masse oder aus Glas bestehen, zwischen welche man Glaspulver, Asbest oder dergl. packt; man ordnet die Platten so an, daß die Löcher sich nicht gegenüberstehen.

Der Elektrolyt zirkuliert oberhalb der Kathoden und unterhalb der Anoden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Unzulänglichkeit der sub Nr. 34 S. 156 beschriebenen Diaphragmen scheint die Veranlassung zu dieser Neuerung gegeben zu haben.

38. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 9347 vom 17. Mai 1892.

Zur Trennung des Alkalis vom mitgeführten Kochsalz wird die Lösung erst soweit abgedampft, bis ein Teil des Kochsalzes auskristallisiert, dann wird die breiige Masse im Gegenstrom mit Salzlösung ausgezogen. Man soll fast kochsalzfreies Alkali und eine gesättigte Salzlösung erhalten, die zur Speisung der Zellen verwendet werden kann.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Man wird auf diesem Wege nur sehr alkalische Salzlösung gewinnen, die nicht in die Anodenräume geleitet werden kann, die vollständige Trennung des Alkalis vom Kochsalz ist auf diesem Wege undurchführbar.

39. **D. G. Fitz-Gerald.** Brit. Pat. Nr. 9799 vom 24. Mai 1892.

Beschreibung: Die Kathode wird aus Kupfer hergestellt, das mit einer Oxydschicht bedeckt ist, als Anode dient vorzugsweise eine „Lithanode“ (siehe Brit. Pat. Nr. 1246 von 1890), d. h. eine solche aus kohärentem Bleisuperoxyd, oder auch Kohle oder Platin. Die Zellen werden durch ein Diaphragma geteilt.

In die Anodenkammer wird ein schwer lösliches basisches Oxyd eingeführt, wie Magnesia oder Zinkoxyd oder Ätzkalk, der Anolyt bildet dann eine fertige Bleichlösung. Die Kathodenkammer kann ebenfalls mit Ätzkalk beschickt werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Bleisuperoxydanoden haben sich bisher nicht bewährt, die Oxydschicht an den Kathoden soll wohl depolarisierend wirken, sie müßte dann aber stets erneuert werden. An der Anode dürfte sich viel Sauerstoff bilden.

40. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 10200 vom 28. Mai 1892.

Beschreibung: Das anodisch gewonnene Chlor wird mit dem kathodisch gewonnenen Alkali zur Bildung von Hypochlorit zusammengeführt.

Ausübung und Diskussion: Man zieht es heute meist vor, das Kathodenprodukt getrennt zu gewinnen und das Chlor durch Kalkmilch zu absorbieren. Beide Arten der Absorption wurden schon 1872 patentiert (siehe Brit. Pat Nr. 1376 (1872) S. 149).

41. **Roubertie, Lapeyre** und **Grenier.** Brit. Pat. Nr. 15113 vom 22. August 1892.

Beschreibung Siehe D. R. P. Nr. 67754 **Rouberties** S. 36.

42. **H. M. E. Andreoli.** Brit. Pat. Nr. 15107 vom 23. Aug 1892.

Beschreibung: Auf Fig 106 bedeuten E die Anoden, A das als Kathode wirkende Außengefäß, B eine Hilfskathode aus porösem, leitendem Material, die als Diaphragma dient. Betreffs

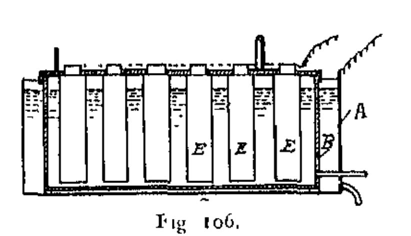


Fig 106.

Ausübung und Diskussion siehe D. R. P Nr 69720 S. 40.

43. **C. A. Faure.** Brit Pat. Nr. 16262 vom 10. Sept. 1892. Siehe D. R P. Nr. 70727 S. 41.

44. **Th. Craney.** Brit. Pat Nr. 16822 vom 20. Sept. 1892.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 71674 S. 42.

45. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Brit. Pat. Nr. 18039 vom 10. Okt. 1892.

Beschreibung: Auf Fig. 107 bedeutet E eine Anode, B, C, D eine Diaphragmenkathode. Das Kathodendrahtnetz (oder die

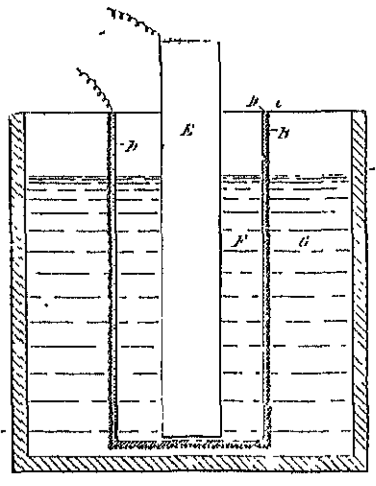


Fig. 107.

perforierte Platte) B wird mit porösem Material, wie Asbest, in aufgeschwemmter Form bedeckt (Schicht C), dann mit einer Zementdecke D versehen. Die Zementschicht kann auch unmittelbar auf das Drahtnetz aufgebracht werden.

Diskussion: Die Beschreibung dürfte das erste Stadium der Konstruktionen Hargreaves-Bird darstellen, der Kathodenraum ist hier noch mit Lösung gefüllt.

46. **Dieselben.** Brit. Pat. Nr. 18871 vom 21. Oktober 1892.

Beschreibung: Die Anodenkammer wird aus Diaphragmenelektroden hergestellt (deren Konstruktion im vorigen Patente beschrieben wurde) und in ein Gefäß A gehängt (Fig 108). Sie dient zur Aufnahme der Anode D und wird mit Salzlösung E beschickt, während der äußere Behälter F leer bleibt. Das Chlor zieht durch C' ab, die Badlösung dringt durch die Filterwände B zum Kathodendrahtnetz, es bildet sich Ätznatron, das herabtropft und durch A^2 abgeführt wird. Die Ätznatronlösung enthält noch ungelöstes Salz, sie neigt dazu, Krusten auf der Außenwand der Diaphragmenelektrode abzusetzen, dem wird durch einen Dampfstrom entgegengewirkt, der durch A^3 eingeführt wird. Durch A^1 kann das Diaphragma mit Wasser bespritzt werden.

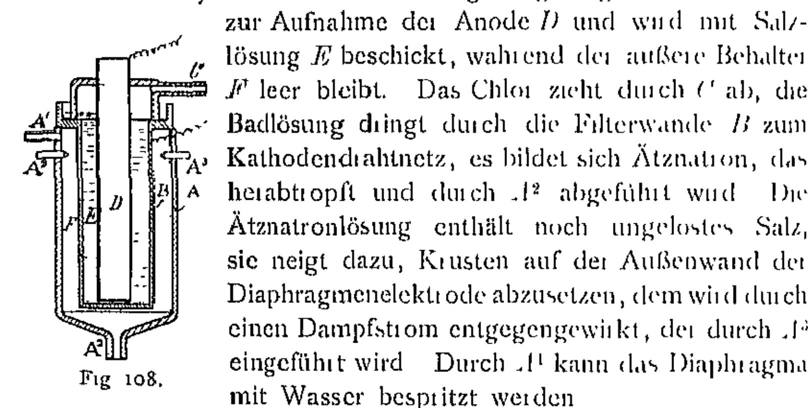


Fig 108.

(In der vorläufigen Patentbeschreibung war die Anodenkammer außen, die leere Kathodenkammer in der Mitte angeordnet.)

Ausübung: Siehe II. Teil.

Diskussion: In dieser Patentschrift finden wir zum ersten Male die typische und originelle Hargreaves-Bird-Anordnung beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen hydrostatischen Druck herstellt, der den Anolyten den andringenden OH'-Ionen entgegen zur Kathode treibt, indem man die eigentliche Kathodenkammer leer läßt.

Diese Idee bildet den Schlüssel für die erfolgreiche Lösung der Chloralkalielektrolyse in Diaphragmenzellen.

Es ist bemerkenswert, daß die Erfinder in diesem ihrem ersten Patente nur von der Ätznatrongewinnung sprechen, erst später gingen sie dazu über, Kohlensäure in die Kathodenkammer zu leiten.

Konstruktiv wurde die Zelle von den Erfindern mehrfach umgestaltet und durchgebildet. In der Tat dürften die Zellen dieser ersten Konstruktion nicht hinreichend solid gewesen sein, weil das Anodengefäß resp. dessen zarte Diaphragmenelektrodenwand von keiner Seite verstärkt oder gestützt wird.

Eine ähnliche Konstruktion ist kurz darauf noch von anderer Seite in Vorschlag gebracht worden und sie hat späterhin begreiflicherweise viele Nachahmer gefunden.

47. **H. Blackmann.** Brit. Pat. Nr. 19170 vom 25. Oktober 1892.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 60087 S. 38.

48. **E. T. Parker.** Brit. Pat. Nr 23733 vom 23. Dezember 1892.

Beschreibung: Die Zelle wird durch ein Diaphragma unterteilt. Die Kohlenanoden bestehen aus einem Gemisch von Koks, Anthrazitkohle, Pech und Graphit, der geformt und gebrannt wird. Elektrolysiert wird geheizte und gesättigte Kochsalzlösung. Im Kathodenabteil wird das Alkali auf bekannte Weise mit Bikarbonat behandelt oder mit Kohlensäure, oder diese Behandlung wird außerhalb der Zelle vorgenommen. Das gewonnene Karbonat kann auch nachträglich wieder in Alkalihydrat übergeführt werden.

Ausübung unbekannt.

Diskussion Die Verwendung heißer gesättigter Kochsalzlösung ist günstig, die Überführung des Alkalis in Karbonat und dessen Rückzersetzung ist unrationell

49. **T. Craney.** Brit. Pat. Nr. 23019 vom 27 Dezember 1892

Siehe D. R. P. Nr. 78539 S. 59.

1893.

50. **E. Andreoli.** Brit. Pat. Nr. 1661 vom 25. Januar 1893. Siehe D. R. P. Nr. 60720 S. 40.

Die Polarisation der Diaphragmen erfolgt durch eine getrennte Batterie, mit ihrem positiven Pol sind die Anoden, mit dem negativen die Diaphragmen verbunden

51. **E. H. Liveing.** Brit. Pat. Nr. 3744 vom 20. Februar 1893.

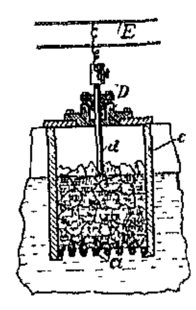


Fig. 109.

Beschreibung: Die Anoden werden aus isolierenden Kästen *c* hergestellt (Fig. 109), die unten von einem isolierenden Rost *a* abgeschlossen werden, auf dem Kohlenklein ruht, der durch einen Kontaktdraht *d* an den positiven Pol geschlossen wird. *D* ist eine Stopfbüchse

Diskussion: Kohlenklein leitet infolge größerer Übergangswiderstände (von Stück zu Stück) nicht gut genug.

52. **W. G. Bedford.** Brit. Pat. Nr. 4225 vom 25 Februar 1893.

Obwohl die Chlorerzeugung erwähnt wird, ist der beschriebene Apparat höchstens für Hypochloritdarstellung geeignet. Ein Hinweis auf das Patent dürfte daher genügen

53. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Brit. Pat. Nr. 5197 vom 10. März 1893

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 76047 S 53.

54. **Dieselben.** Brit. Pat. Nr. 5198 vom 10. März 1893

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 85154.

55. **T. J. Holland.** Brit. Pat. Nr. 5525 vom 14. März 1893

Beschreibung: Anoden und Kathoden werden abwechselnd angeordnet und durch vertikale Scheidewände getrennt, die nicht bis an den Boden reichen Die entwickelten Gase werden durch Längskanäle *B*, *C* (Fig. 110) abgeführt. Die Speiselösung tritt in den Anodenraum ein, das Alkali fließt durch *B* ab

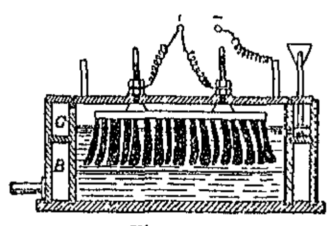


Fig. 110.

Ausübung Das Verfahren soll in St. Helen's versuchsweise angewendet worden sein.

Diskussion: Die Anordnung ist zwar noch etwas verbesserungsfähig, aber doch schon durchaus richtig geführt Die Versuche hatten zum Erfolg führen müssen, wenn sie energisch unter fachmännischer Leitung geführt worden wären und wenn die Speiselösung von oben her eingeführt worden wäre.

56. **J. C. Richardson.** Brit. Pat. Nr. 5604 vom 10. März 1893.

Beschreibung: In den Glockenapparaten werden die Kathoden unterhalb der Anode angeordnet (Fig. 111). Jede Kathode

wird durch eine geneigte dachförmige Rinne *c* (deren Oberseite isoliert) bedeckt, welche das Wasserstoffgas jenseits der Scheidewand *a* in die Kammer *c* leitet, damit der aufsteigende Wasserstoff keine Vermengung des Katholyten mit dem Anolyten herbeiführt.

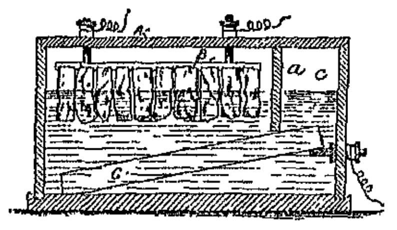


Fig. 111.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Diese Anordnung soll offenbar dazu dienen, den Zellenwiderstand zu verringern, sie ist mehrmals wiedererfunden und ausgestaltet worden (siehe z. B. Johanns U. S. A. Pat. Nr. 724580 (1893), W. Bein D. R. P. Nr. 107917 (1900) S. 86, Nr. 142245 (1903) S. 103), meines Wissens ohne zur Ausübung gelangt zu sein.

57. **C. Hanbury.** Brit. Pat. Nr. 8176 vom 22. April 1893 entspricht dem D. R. P. Nr. 75033 Andreolis S. 51.

58. **T. Craney.** Brit. Pat. Nr. 9295 vom 9. Mai 1893. Siehe D. R. P. Nr. 78539 S. 59.

59. **Derselbe.** Brit. Pat Nr. 9296 vom 9. Mai 1893. Speisevorrichtung siehe D R. P. Nr 77349 S. 57.

60. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 9297 vom 9. Mai 1893. Siehe D. R P. Nr. 75917 S. 52.

61. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 11105 vom 6. Juni 1893.

Beschreibung: Entspricht fast genau dem Brit Pat Nr. 9297 resp. dem D. R P. Nr. 77349, nur wird das Anodenkohlenpulver nicht auf den Boden gebreitet, sondern wie im Brit. Pat. Nr. 16822 (1892), D. R. P. Nr. 71674 in einer Schale angeordnet.

62. **Derselbe.** Brit. Pat Nr. 11106 vom 6. Juni 1893.

Beschreibung: Es werden abermals Anoden aus Kohlenpulver angewendet, die Diaphragmen sind diesmal vertikal angeordnet, sie werden durch zwei konzentrische perforierte Zylinder gebildet, der äußere Zwischenraum wird mit Asbest gefüllt, der Innenraum mit Kohlenpulver.

63. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 11107 am 6. Juni 1893.

Beschreibung: Anoden- und Kathodenraum werden durch einen halbrunden Unterteil verbunden, die Zelle gewinnt dadurch

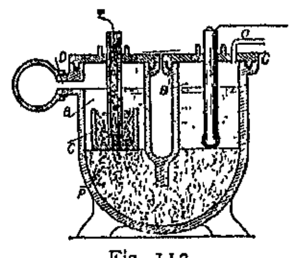


Fig. 112.

einen U-förmigen Querschnitt (Fig. 112). Der halbrunde Teil wird mit poröser widerstandsfähiger Masse oder mit Salz gefüllt. Die Anordnung ähnelt jetzt der Glockenanordnung.

64. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 11108 vom 6. Juni 1893.

Beschreibung: Die Zellenkonstruktion ist die des Brit. Pat. Nr. 11105 (1893), konzentrierte Salzlösung dient zur Beschickung der Anodenkammer, verdünntere für die Kathodenkammer. Mehrere Zellen sind in Serie geschaltet und miteinander verbunden, der Wasserstoff wird aus der obersten, das Chlor aus der untersten Zelle abgezogen.

65. **E. Andreoli.** Brit. Pat. Nr. 12662 vom 28. Juni 1893.

Beschreibung. Mehrere Zellen werden in einem gemeinsamen Bade in Parallelschaltung angeordnet, jede Zelle enthält zwei Anoden und zwei Kathoden, erstere aus Kohle (eventuell aber auch aus Eisen oder Stahl, Bleioxyd), letztere aus Metalldrahtnetz oder Metallplatten. Die Zellen sind durch ein vertikales Diaphragma geteilt. Der Elektrolyt wird durch alle Anodenräume resp. alle Kathodenräume der Zellen eines Bades durchgeschickt, dann in ein anderes Bad geleitet, Anoden- und Kathodenkammern sind dazu mit getrennten Zu- und Abführungen versehen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das Unzweckmäßige dieser immer wieder vorgeschlagenen Zirkulation wurde schon mehrmals hervorgehoben.

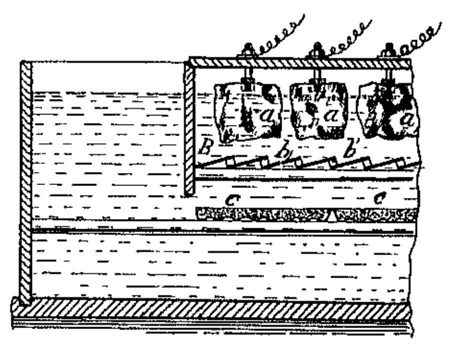


Fig. 113.

66. **J. C. Richardson.** Brit. Pat. Nr. 12857 vom 30. Juni 1893.

Beschreibung. Die Konstruktion bildet eine Abänderung des Brit. Pat. Nr. 5604 vom gleichen Jahre (S. 162). Die dachförmigen Rinnen werden durch ein jalousieartiges Gitter B (Fig. 113) aus Glas- oder Schieferplatten

ersetzt, die einzeln und streifenweise durch paraffinierte Holzblöcke *b'* aneinandergehalten und oberhalb der Kathoden *c* angeordnet werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: In ihrer Wirkungsweise dürfte diese Anordnung von der ersten kaum verschieden sein.

67. **R. Haddan (Compagnie Electrochimique de St. Béron).** Brit. Pat. Nr. 13406 vom 10. Juli 1893.

Beschreibung: Die Zellen sind durch Diaphragmen geteilt, die Anodenkammern werden mit salzsaurer und konzentrierter Salzlösung gespeist, gewöhnliche Salzlösung fließt durch alle Kathodenkammern.

Ausübung. unbekannt.

Diskussion: Die Patentschrift enthält kein neues Moment.

68. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Brit. Pat. Nr. 14131 vom 21. Juli 1893.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 76074 S. 53.

69. **F. G. Baily** und **M. Guthrie.** Brit. Pat. Nr. 15010 vom 17. Aug. 1893.

Beschreibung Die Zelle wird durch zwei poröse Wände in drei Teile geteilt. In der Mittelkammer wird frische Salzlösung durch *6* (Fig. 114) zugeführt, die äußeren Kammern dienen zur Aufnahme der Anoden und Kathoden *I*, *Ia*. Letztere sind aus Streifen aus leitendem Material (Kohle, Blei) zusammengesetzt, die jalousieartig in einem isolierenden Rahmenwerk (Ebonit) befestigt sind. Die entwickelten Gase ziehen durch *8* ab, Anolyt und Katholyt fließen durch *5* und *5a* über.

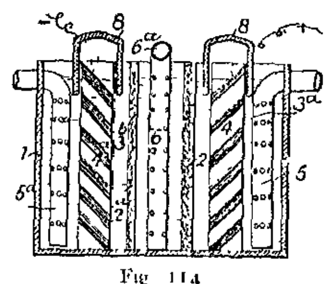


Fig. 114

Es werden außerdem modifizierte Anordnungen beschrieben, wo die Speiserohre *6* oder die Elektroden horizontal angeordnet sind.

Ausübung: unbekannt

Diskussion: Die Patentschrift enthält keinen wesentlichen, neuen Vorschlag.

70. **D. Young (Société Outhenin Chalandre Fils & Cie.).** Brit Pat. Nr. 15906 vom 22. August 1893.

Beschreibung. Siehe D.R.P. Nr. 73904 S. 45.

71. **T. Craney.** Brit. Pat. Nr. 17127 vom 12. September 1893.

Beschreibung: Von den früheren Anordnungen desselben Erfinders unterscheidet sich die vorliegende nur dadurch, daß Anoden- und Kathodenraum in auf Fig. 115 ersichtlicher Weise durch einen Heber verbunden werden, der mit Asbest gefüllt ist und als Diaphragma dient. Anoden- und Kathodenkammer sind mit getrenntem Zu- und Überlauf ausgerüstet.

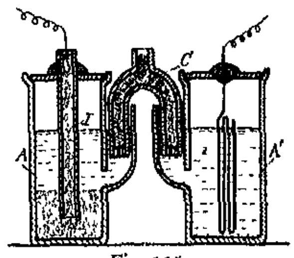


Fig. 115.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Diese Art der Verbindung ist unpraktisch und schwieriger in der Konstruktion (besonders in größeren Dimensionen).

72. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Brit. Pat. Nr. 18173 vom 27. September 1893.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 83527 S. 62.

73. **J. C. Richardson.** Brit. Pat. Nr. 19688 vom 10. Oktober 1893.

Beschreibung: Gewinnt man durch mangelhafte Wirkungsweise der Apparatur ein explosives Gasgemisch (etwa Chlorknallgas), so schließt man eine Explosionsgefahr aus, wenn man die Gase beim Verlassen der Zelle in einem Bunsenbrenner verbrennt oder an einem glühenden elektrisch-geheizten Draht oder an Platinschwamm usw. vorbeiführt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Patentbeschreibung läßt darauf schließen, daß der Anmelder bei seinem Verfahren nach dem Brit. Pat. Nr. 2206 (1890) S. 152, Nr. 19704 (1891) S. 155 oder vielleicht auch Nr. 12857 (1893) S. 164 wasserstoffhaltiges Chlor erhielt.

74. **F. Hurter, H. Auer** und **E. K. Muspratt.** Brit. Pat. Nr. 19701 vom 20. Oktober 1893.

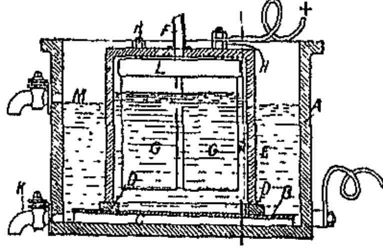


Fig. 116.

Beschreibung: Die Anordnung bildet eine Abart des Glockenverfahrens. Das äußere Eisengefäß A (Fig. 116) bildet die Kathode, ihr Boden wird durch eine geneigte Platte B aus Isolationsmaterial abgedeckt. Auf

dieser Platte ruht mit Hilfe zwischengeschalteter Klötze D die Anodenglocke E (aus Ton oder dergl.), von deren Deckel die Anoden G herabhängen. Die Lösung soll im Anoden- und Kathodenabteil zugeführt und in der Glocke (wohl durch schwaches Vakuum) auf höherem Niveau gehalten werden wie außerhalb derselben. Die Elektrolyse soll bei niederer Stromdichte durchgeführt werden. Die Kathodenabteilung ist mit Ablauf K und Überlauf M versehen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Soll kein großer Übergangswiderstand gebildet werden, so darf der Abstand des unteren Glockenrandes von der isolierenden Platte kein so geringer sein. Die weite Entfernung der Kathode verbraucht nur nutzlos Spannung.

Die künstliche Herstellung einer größeren Niveaudifferenz (der also kein hydrostatischer Überdruck entspricht) ist völlig zwecklos und kann höchstens schädlich wirken, weil unvermeidliche Niveauschwankungen die Vermengung des Katholyten mit dem Anolyten erleichtern.

Betr. der Zirkulation siehe die früheren Beispiele.

75. **W. H. Caldwell.** Brit. Pat. Nr. 21631 vom 13. November 1893.

Beschreibung: Kathoden- und Anodenabteil D resp. D^1 (Fig. 117) werden durch eine Kochsalzmasse C getrennt, die zwischen zwei Säulen auf jalousieartig aufeinandergestapelten Porzellanstücken B aufgehäuft wird.

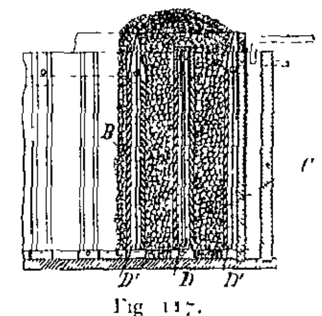


Fig. 117.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Verwendung festen Salzes als Diaphragmamasse ist nicht neu, wir sind ihr im früheren bereits mehrmals begegnet, vorteilhaft ist sie nicht, einerseits weil kein feinporiges Diaphragma gebildet wird, dann auch, weil die Masse unterwaschen wird, harte Kuchen und Skelette zurückläßt, die den Nachschub frischen Salzes hemmen, weite Hohlräume freilassen usw.

76. **H. H. Lake (Union Chemical Co.).** Brit. Pat. Nr. 23436 vom 5. Dezember 1893.

Beschreibung: Der Boden des eisernen Kathodengefäßes A (Fig. 118) wird mit einer Lage Drahtnetz bedeckt, ein Körper O aus keramischer Masse, der vertikale, stabförmige Kohlenanoden S trägt, kommt auf diese zu ruhen, das Gefäß A trägt eine Glocke D

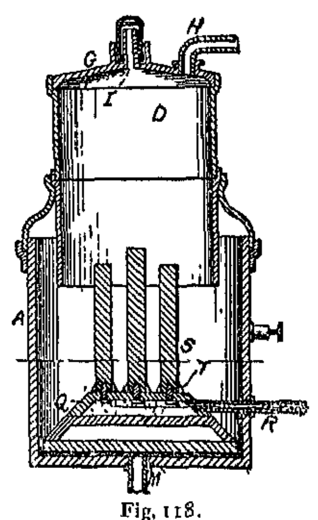


Fig. 118.

aus keramischer Masse in der das Chlor aufgefangen und durch H abgezogen werden kann. Die Anoden werden mittels isolierter, durch die Kathodenzelle bei R eingeführter Drähte und Zapfen verbunden Das Alkali wird unten bei M abgezogen, die Speiselösung tropft oben durch I zu.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Glocke muß wohl viel tiefer herabhängen, wenn eine völlige Durchmischung der Badlösung vermieden werden soll.

Die Einführung der Anoden von unten ist höchst unpraktisch, weil jede Durchführungsstelle stark gefährdet wird. Sehr bemerkenswert ist es aber, daß hier zum erstenmale die Lösungszufuhr in richtiger Weise von oben her erfolgt.

77. **A. Coehn.** Brit. Pat. Nr. 23478 vom 6. Dezember 1893

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 75930 S. 53.

78. **R. Haddan (H. S. Blackmore).** Brit. Pat. Nr. 23013 vom 12. Dezember 1893.

Beschreibung: Die Zelle ist durch zwei Diaphragmen D, D^1 (Fig 119) unterteilt; die Speisung erfolgt durch die mittlere Kammer, die äußeren Kammern nehmen die Elektroden E, E^1 auf. Diese sind sägeförmig ausgezahnt, um die Gasabscheidung zu erleichtern In der Kathodenkammer zeigt ein Aräometer H die Dichte der Flüssigkeit an Beide Kammern sind mit Überlaufen ausgerüstet.

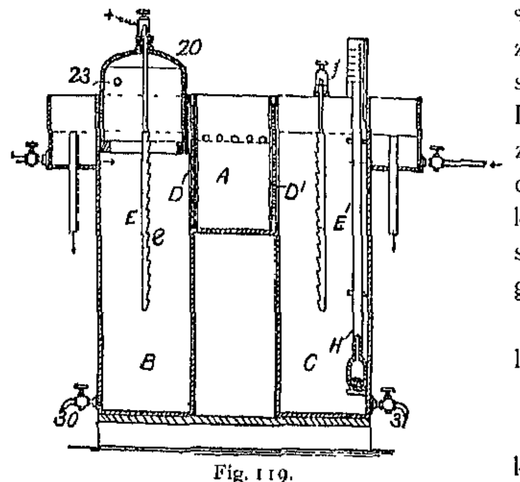


Fig. 119.

Ausübung. unbekannt.

Diskussion Die Beschreibung enthält kein wesentliches Mo-

ment, das neu wäre. Die Zahnung der Elektrodenoberfläche ist zwecklos, die Gasentwicklung erfolgt immer ganz glatt. Die Einführung eines Aräometers kann nicht als Erfindung angesehen werden, besser wäre es, das Aräometer mit einer Hülse zu umgeben, damit seine Angaben nicht von der Flüssigkeitsbewegung beeinflußt werden.

79. **H. Guthrie.** Brit. Pat. Nr. 24276 vom 16. Dezember 1893.

Beschreibung: Die Zelle ist filterpressenartig aus einzelnen Rahmen zusammengesetzt. Die Anoden sind blattförmig (wohl aus Platin), Fig. 120, und werden in einen isolierenden Rahmen befestigt, der auch als Träger der Diaphragmen *7* dient, die Anode wird beiderseits vom Diaphragma eingeschlossen. Die Kathoden *2* bestehen gleichfalls aus Metallblättern und tragen an ihrem Rande eine Kappe *6* aus Gummi oder dergl. zur Isolation

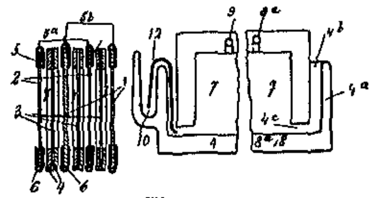


Fig. 120.

Eine beliebige Anzahl solcher Rahmen und Platten wird filterpressenartig zu einem Block vereint. Der Ablauf erfolgt durch Überlauf oder durch die Kapillarwirkung von Dochten *12*.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Zelle unterscheidet sich nur in unwesentlichen Details von der früher beschriebenen Konstruktion C. Kellners

1894.

80. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Brit. Pat Nr 835 vom 13 Januar 1894.

Beschreibung. Mehrere Zellen der Konstruktion nach Brit Pat. Nr. 18871 (1892) S 100 werden verbunden, indem man die mit Diaphragmenelektroden *a* begrenzten Anodenräume (Fig. 121) durch Stutzen *C* verbindet und den Anolyten in der Richtung der Pfeile durchtreibt. Mit dieser Anordnung soll die Absicht verfolgt werden, Bleichgut, wie Holzschliff, Zellulose usw., oder Stoffe, die oxydiert oder chloriert werden, z. B. orga-

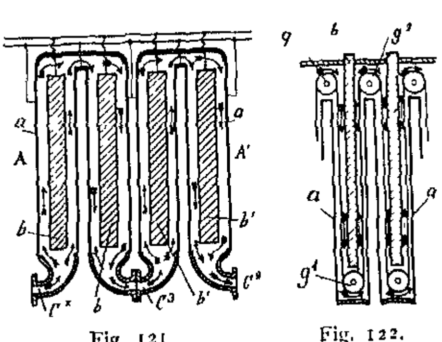


Fig. 121 Fig. 122.

…ie Anodenräume zu führen. Die Fig. 122 …dnung, die geeignet sein soll, die Bleiche … den Anodenräumen durchzuführen, die Ware wird … g, g^1, g^2 gezogen und streicht durch die Anoden- …anoden zu berühren.

…g: unbekannt.

…ussion: Zur Zeit, da die elektrolytische Bleiche aufkam, wurde die „direkte" Bleiche von mehreren Seiten vorgeschlagen, einen der ersten Vorschläge finden wir hier ausgesprochen Solche Dispositionen haben sich aber nicht eingebürgert. Die Ware hinterläßt zu viel organische Substanz im Bade, ein bestimmter Bleichgrad ist schwer einzuhalten, die Konstruktion so komplizierter Zellen bietet Schwierigkeiten, im vorliegenden Falle dürfte die Wirksamkeit des anfallenden Chlors eine zu hohe sein usf.

81. **C. Smith (G. Jorgensen).** Brit. Pat. Nr. 5721 vom 10. März 1894.

Beschreibung: Eine U-förmige Zelle (Fig. 123) wird innen mit nicht leitender Substanz ausgekleidet, der Schenkel A wird durch ein Diaphragma c abgeschlossen und nimmt ein Bündel von Anodenstäben a auf, im anderen Schenkel wird die Kathode b angeordnet, die durch eine Eisenplatte oder einen gelochten Korb gebildet wird, durch f wird Salzlösung eingeführt, durch h Alkali abgeführt. Letzteres wird durch beigemengtes Kochsalz und durch etwas Hypochlorit verunreinigt und soll dadurch gereinigt werden, daß man es einer abermaligen Elektrolyse in einer oder in mehreren gleichartigen Zellen unterwirft.

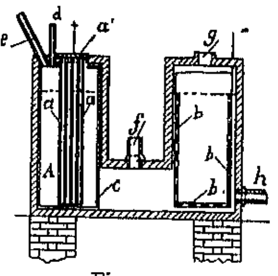


Fig. 123.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Patentschrift enthält kein neues wesentliches Moment. Warum der Anmelder den freien Querschnitt zwischen den Elektroden mutwillig verengt, ist schwer zu erraten. Daß es möglich ist, die Elektrolyse in zwei Phasen mit besserem Erfolg durchzuführen resp. einen größeren Teil des Chlorids in Hydroxyd überzuführen, bildet einen immer wiederkehrenden Irrtum.

82. **L. A. P.** und **H. E. A. Liénard.** Brit. Pat. Nr. 6046 vom 22. März 1894.

Beschreibung: Die Kathode B aus Eisen (Fig. 124) hat einen Boden aus Drahtnetz, der nach Art der beistehenden Figur gefaltet

ist, sie ruht auf Blöcken *D* auf dem Boden des eisernen Kathodengefäßes *C*. Die Kämme der dachförmigen geneigten Falten werden durch Blechschirme bedeckt, welche das Gas sammeln und einer Rohrleitung *e* zuführen (siehe Nebenfigur 126). Das Drahtnetz wird mit einer dicken Schicht Kohlenpulver bedeckt, und auch der Zwischenraum zwischen den Anodenglocken und den Kathoden-

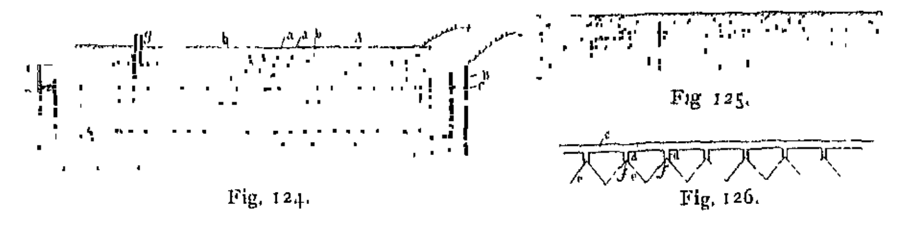


Fig. 124. Fig. 125. Fig. 126.

wänden wird mit Kohlenpulver gefüllt. Die Anoden bestehen aus Kohlenstäben *b*, die in einen hölzernen Deckel eingepaßt (siehe Nebenfigur 125), elektrisch verbunden und dann mit Paraffin vergossen werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Anordnung bildet keine Verbesserung der Anordnungen Richardsons (Brit. Pat. Nr. 12857 (1893) S. 164, Nr. 5004 (1893) S. 162. Auch im Detail ist die Anordnung dilettantenhaft. Die Verwendung des Kohlenpulvers als Diaphragmamasse zeugt von geringer Fachkenntnis, paraffinierte Holzdeckel sind unbrauchbar, sie werfen sich, werden angegriffen usf.

83. **H. Guthrie.** Brit. Pat. Nr. 7050 vom 21. April 1894.

Beschreibung: Das Diaphragma wird durch festes Salz gebildet, das durch *A* eingeführt wird (Fig. 127), auf die zunächst liegende Platte fällt, dann durch Krücken von Platte zu Platte befördert, endlich bei 7 abgezogen wird. Die geneigten Platten werden durch ein Rahmenwerk gehalten.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Anordnung ist nicht speziell für die Kochsalzelektrolyse ersonnen worden, es werden eine ganze Reihe Anwendungsmöglichkeiten genannt, für jede Verwendungsart ist sie aber zu kompliziert.

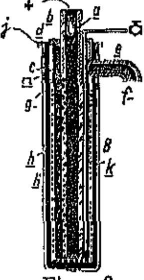
Fig. 127.

84. **H. Carmichael.** Brit. Pat. Nr. 8061 vom 24. April 1894.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 87676 S. 60.

85. **T. Craney.** Brit. Pat. Nr. 9761 vom 18. Mai 1894.

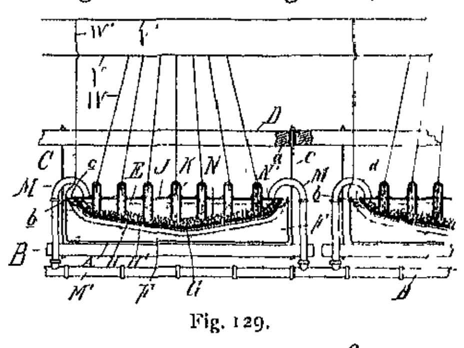
Beschreibung: Eine zylindrische Anode *a* (Fig. 128) aus Kohlenstoff wird von einem durchlochten röhrenförmigen Behälter *b* eingeschlossen und in ein größeres zylindrisches Gefäß *c* eingesetzt, das gleichfalls gelocht ist und von einem Diaphragma *g* aus Asbest oder dergl. eingefaßt wird, um das sich endlich ein Drahtnetzmantel *h* schließt. Das Ganze wird in einen Korb *h'* aus Eisendraht geschoben, der einen Ring *j* trägt, an welchem die Zelle nebst vielen anderen in ein größeres Gefäß gehängt wird.

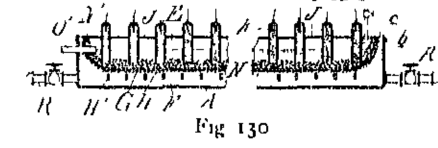

Fig. 128.

Die Speiselösung fließt durch *l* in die Anodenkammer, erschöpfter Anolyt tritt bei *e* aus, durch dieselbe Öffnung entweicht auch das Chlor.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Als Hauptvorteil dieser Konstruktion wird die Leichtigkeit ins Treffen geführt, mit der sich schadhaft gewordene Anodenzellen auswechseln lassen. Dies ist aber nur dann leicht, wenn die Zellen klein sind, man braucht aber ihrer dann eine sehr große Zahl und die Anlage wird sehr kompliziert und unübersichtlich.


Fig. 129.


Fig 130

86. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 9910 vom 22 Mai 1894.

Beschreibung Siehe D. R. P Nr. 79658 S. 66 und Fig. 129 und 130.

87. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 9970 vom 22. Mai 1894.

Beschreibung: Es wird ein kontinuierlicher Prozeß zur elektrolytischen Gewinnung von Bikarbonat geschildert. Das gewonnene Ätznatron wird mit Kohlensäure behandlt, das feste Bikarbonat wird in festem Zustande abgeschieden, die Mutterlauge fließt wieder in die Kathodenräume der Bäder und bildet mit dem darin erzeugten Ätznatron Karbonat, das hernach wieder durch Kohlensäure in Bikarbonat übergeführt wird usf.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Dies bildet die letzte Anmeldung des zähen, aber wenig erfolgreichen Patentnehmers.

88. **L. P. Hulin.** Brit. Pat. Nr. 11587 vom 14. Juni 1894. (Priorität vom 25. November 1893).

Beschreibung: Siehe D R.P. Nr. 81893 S. 62.

89. **T. Drake.** Brit. Pat. Nr. 11664 vom 16. Juni 1894.

Beschreibung: Kohlenanoden werden in eine poröse Zelle eingesetzt, die von einer Drahtnetzkathode eng umschlossen wird, das Drahtnetz kann eventuell durch Eintauchen in Quecksilbersalz amalgamiert werden. Die ganze Zelle wird in ein eisernes Außengefäß gestellt. In der Zelle zirkuliert Kochsalzlösung, im Außengefäß Wasser.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Am amalgamierten Metall ist die Zersetzungsspannung eine höhere. Das Patent enthält weder eine neue Idee, noch ein neues konstruktives Detail.

90 **H. H. Lake (J. L. Roberts).** Brit. Pat. Nr. 13358 vom 10. Juli 1894.

Beschreibung: Siehe U.S. A.-Pat. 522014—16

91. **P. Jensen (H. C. F. Störmer).** Brit. Pat. Nr. 13377 vom 10. Juli 1894.

Beschreibung Die Besonderheit liegt darin, daß die Speiselösung durch zwei gelochte oder poröse Diaphragmenplatten (von innen nach außen) getrieben wird, welche die Anodenräume von Kathodenräumen trennen (siehe Fig. 131)

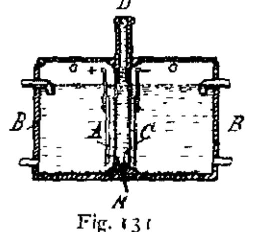


Fig. 131

Ausübung unbekannt

Diskussion: Die Anordnung ähnelt derjenigen, welche die Farbwerke Höchst früher im D. R. P. Nr. 73651 S. 44 beschrieben haben, Diskussion siehe dort.

92. **C. N. Waite.** Brit. Pat. Nr. 13756 vom 17. Juli 1894.

Beschreibung: Der Apparat ist mit dem im D R. P. Nr. 60755 S. 24 resp. dem im Brit. Pat. Nr. 5983 (1891) beschriebenen fast identisch. Die Neuerungen bestehen darin, daß der Anodenraum mit einem Überlauf versehen wird, an welchem man die Niveau-

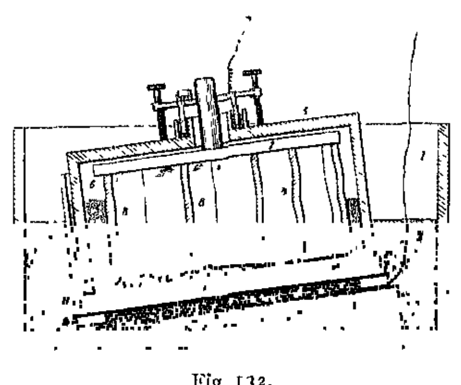


Fig. 132.

höhe im Innern erkennen kann und daß das Diaphragma mit einer Schicht feinen Sandes, kleiner Steine, feinen Salzes oder dgl. bedeckt wird (Fig. 132).

93. **W. L. Wise (E. Solvay).** Brit. Pat. Nr. 14988 vom 4. Aug. 1894.

Beschreibung: Auf dem Boden einer flachen kreisförmigen Schale laufen die Elektroden radial vom Zentrum nach dem Rande, sie bestehen entweder aus Drähten oder aus Blättern, deren Querschnitt allein wirksam ist und sie sind voneinander isoliert. Der Elektrolyt fließt vom Zentrum nach dem Umfange.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Zweck der Anordnung ist mir unverständlich geblieben.

94. **P. Jensen (H. und D. Cappelen).** Brit. Pat. Nr. 18910 vom 5. Oktober 1894.

Beschreibung: als Bädermaterial sollen Holzgefäße verwendet werden können, wenn man sie innen und außen mit einem Anstrich aus 9 Teilen irgend einer Asphaltmasse (z. B. Japanschwarz mit 1 Teil Wasserglas) versieht.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Teer- und Asphaltanstriche als Schutzschicht haben sich in analogen Fällen (z. B. in der Kupferraffination, im Chlorkalkkammerbetrieb usw.) nicht bewährt.

95. **W. Bein.** Brit. Pat. Nr. 21838 vom 12. Nov. 1894.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 84517 S. 66.

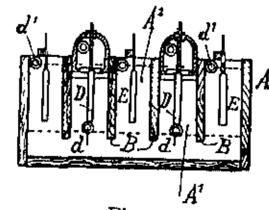


Fig. 133.

96. **H. S. Blackmore.** Brit. Pat. Nr. 24030 vom 18. Dez. 1894.

Beschreibung: Die Anoden D hängen in (unten offenen) Glocken herab, deren poröse Seitenwände B nicht bis zum Boden des Gefäßes reichen, sie werden

von Kathoden *E* umgeben (Fig. 132). Jede Anoden- und jede Kathodenkammer ist mit Zu- und Ablauf versehen.

Die Zelle wird bis zur Niveaulinie, welche durch die untere strichlierte Linie angedeutet wird, mit gesättigter Ätznatronlösung beschickt, die als dichte Trennungsflüssigkeit und als guter Leiter wirken soll, spezifisch leichtere Salzlösung wird in den Anodenkammern darübergeschichtet, die Kathodenkammern füllt man mit Wasser.

Es wird auch eine Schmelzflußelektrolyse von Kochsalz beschrieben.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Vom Glockenverfahren unterscheidet sich vorliegende Anordnung durch die Verwendung poröser Glockenwände. Da die Zirkulation aber dem nicht angepaßt wird, dürfte ein Vorteil hierdurch nicht erzielt werden, die Kathoden sind zu hoch angeordnet und in zu großer Entfernung der Glockenwände. Bei richtiger Anordnung wird die Spannung, aber auch die Stromausbeute kleiner sein wie beim Glockenverfahren.

1895.

97. **H. Blackmann.** Brit. Pat. Nr. 11010 vom 4. Juni 1895

Beschreibung: Durch ein vertikales Diaphragma wird die Zelle unterteilt, der Anolyt wird vor dem Eintritt in die Zelle gekühlt und in steter Zirkulation erhalten. In teilweise erschöpftem Zustande verläßt er die Anodenkammer durch einen Überlauf, er wird nachgesättigt und fließt wieder durch ein Kühlgefaß, ehe er wieder in die Zelle tritt Der Kathodenraum wird mit frischer Salzlösung gespeist.

Zur Herstellung der Anoden verwendet man Eisenoxyde und zwar entweder natürlichen Magnetit oder magnetisches Eisenoxyd Fe_3O_4 oder künstlich hergestelltes mit oder ohne Fußmittel (Kieselsäure, Schlacke, Kalk, Magnesia) geschmolzenes Eisenoxyd, oder aus Eisentitanoxyd oder Ilmenit $(FeTi)_2O_3$. Siehe darüber auch D.R.P. Nr 92612 S. 145.

Ausübung: Neuerdings werden Eisenoxydelektroden von Griesheim-Elektron verwendet. Siehe S. 10, 145 f und II. Teil

Diskussion Es wäre rationeller den Anolyten zu heizen, als ihn zu kühlen.

98. **J. D. Darling.** Brit. Pat. Nr. 12310 vom 25. Juni 1895

Beschreibung: Die Zelle wird durch zwei vertikale Diaphragmen in drei Kammern geteilt, die mittlere Kammer wird mit

Kochsalzlösung gefüllt, in die Anodenkammer kommt eine Lösung von Salpeterkuchen (nitre cake, Natriumbisulfat). In die Mittelkammer wird eine Kohlenanode eingesetzt, Blechkathoden in die seitlichen Kathodenkammern. Bei der Elektrolyse bildet sich anodisch Chlor, während das Bisulfat im Kathodenraum in neutrales Sulfat übergeführt wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Preis des neutralen Natriumsulfates ist ein zu niedriger, die Elektrolyse dürfte sich deshalb kaum bezahlt machen, die Verwendung von Sulfat im Kathodenraum birgt die Gefahr in sich, daß anodisch größere Mengen Sauerstoff (durch Entladung übergeführter SO_4''-Ionen) entwickelt werden und die Kohlenanoden angreifen.

99. **J. Kolb** und **A. D. A. Lambert.** Brit. Pat. Nr. 14342 vom 27. Juli 1895.

Beschreibung: Eine Filterpressenanordnung, welche keine wesentliche Neuerung aufweist und sich nur im Detail von den früher beschriebenen (siehe S. 154, 160 usw.) unterscheidet. Die Filterplattenrahmen bestehen aus Isoliermaterial und tragen vier Metallblatteinlagen, die ähnlich eingesetzt sind wie Fensterscheiben in einen Rahmen mit Kreuz, die Metallplatten wirken in bipolarer Schaltung als Elektroden. (Die Metallblätter besitzen nur eine Dicke von $^1/_{20}$ Millimeter.) Rahmen mit solchen Metallelektroden werden abwechseld mit solchen, die an Stelle der Folien Diaphragmenblätter tragen, zu einer filterpressenartigen Zelle verbunden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Ob so dünne Folien genügende mechanische Festigkeit besitzen, ist sehr zweifelhaft, dickere Folien kann man aber wegen des hohen Metallpreises (Platin) kaum verwenden. Kathodisch kann das Platin aufgelockert werden, so zarte Elektroden dürften hierdurch gefährdet werden. Die Verwendung widerstandsfähiger Elektroden und Diaphragmen kann aber allein die Basis für die Brauchbarkeit solcher Filterpressenzellen bilden, denn ihre technische Verwendbarkeit hängt von ihrer Betriebssicherheit ab; ist diese nicht sehr groß, so kann man Apparate nicht verwenden, bei welchen viele Zellen außer Betrieb gestellt werden müssen, wenn eine einzelne schadhaft geworden ist.

100. **G. B. Baldo.** Brit. Pat. Nr. 18406 vom 2. Oktober 1895.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 87735 S. 78.

1896.

101. **G. B. Baldo.** Brit. Pat. Nr. 5098 vom 6. März 1896.

Beschreibung: Kohlenanoden werden in einem inneren Diaphragma aus poröser keramischer Masse eingesetzt, das Diaphragma wird von einem zweiten umgeben, das aus einem Rahmenwerk aus keramischer Masse besteht, dessen Öffnungen mit einer Lage Leinwand, dann mit einer Lage Asbestpapier und abermals einer Lage Leinen bespannt sind, schließlich befestigt man noch ein Kathodendrahtnetz darum und setzt die Zelle in ein äußeres Gefäß ein. Sie wird mit Seewasser beschickt, an der Anode sollen sich Chlor und Schwefelsäure bilden, an der Kathode Ätznatron, im Zwischenraum zwischen den Diaphragmen wird Calcium- und Magnesiumhydroxyd gefällt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Betreffs der Verwendung von Seewasser und der Gewinnung von Säure siehe Diskussion zum D. R. P. Nr. 87735 S. 87.

102. **A. E. Peyrusson.** Brit. Pat. Nr. 5016 vom 12. März 1896.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 87338 S. 68.

103. **T. J. Holland.** Brit. Pat. Nr. 12140 vom 3. Juni 1896.

Beschreibung: Es wird hier eine konstruktive Abänderung des Glockenapparates beschrieben, der im Brit. Pat. Nr. 5525 (1893) bereits dargestellt wurde. Die Längskanäle entfallen. Auf den vorspringenden Leisten *a* (Fig. 134, 135) eines Gefäßes *A* aus Schiefer oder dergl. werden einfach eine Anzahl Glocken *b* aus Steinzeug oder dergl. eingesetzt. Die Anordnung der Anoden ist

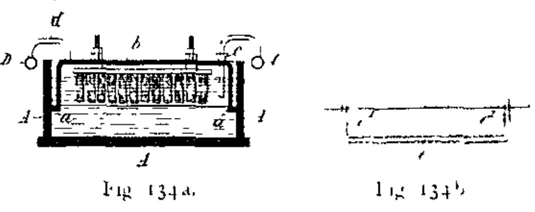


Fig. 134a. Fig. 134b.

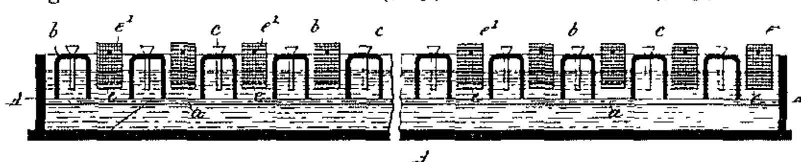


Fig. 135.

aus der Figur ersichtlich. Zwischen je zwei Glocken wird eine Kathode eingehängt (Fig. 134b), die man aus doppeltem Drahtnetz *e*, *e'*

in U-förmigem Querschnitt herstellen kann. In ersichtlicher Weise kann oben ein Metallstab durchgezogen werden, der auf der Badwand aufliegt und zugleich als Träger und als Stromzuführung dient. Die Speiselösung fließt bei *c* zu.

Ausübung: Das Verfahren ist in England nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen.

Diskussion: Die Konstruktion kommt bis auf wenige Details derjenigen des Aussiger Vereins gleich, mit welcher ein technischer Erfolg erzielt wurde, der Zufluß sollte etwas höher (etwa wie in dem Brit. Pat. Nr. 23436 (1893) S. 168) angeordnet sein.

104. **A. J. Outhenin-Chalandre.** Brit. Pat. Nr. 15834 vom 17. Juli 1896.

Beschreibung: Es wird eine bestimmte Menge Wasserstoff in den Anodenraum eingeführt und in Salzsäure übergeführt, oder es wird eine entsprechende Menge Salzsäure eingeleitet, um den Anolyten zu neutralisieren.

Ausübung: Diese Arbeitsweise soll in der etwas veränderten Form des D.R.P. Nr. 116411 (S. 94) von der Soc Volta angewendet werden.

Diskussion: Siehe Brit. Pat. Nr. 15050 (1891), Le Sueur S. 155.

1897.

105. **F. Taylor, A. Cooke, B. W. D. Montgomery.** Brit. Pat. Nr. 6020 vom 17. März 1897.

Beschreibung: Die Elektroden reichen durch Hülsen, welche die entwickelten Gase sammeln und abführen, in das Bad. Die Elektroden (Eisenkathoden *b*, Kohlenanoden *c*, Fig. 136) werden durch jalousieartig angeordnete Glasschirme *d* geschützt. Einer Polarisation soll dadurch vorgebeugt werden, daß man unter jeder Anode Luft einbläst oder den Elektrolyten durch intermittierendes Einblasen in Bewegung hält. Trotzdem soll sich das kathodische Alkali am Boden sammeln, wo es abgelassen wird.

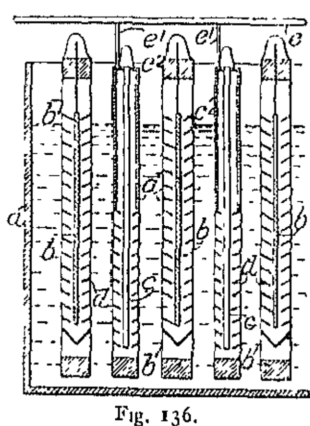


Fig. 136.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: wohl überflüssig.

106. **W. S. Romme.** Brit. Pat. Nr. 11402 vom 7. Mai 1897.

Beschreibung: Siehe U. S. A. Pat Nr. 606981.

107. **J. Hargreaves.** Brit. Pat. Nr. 17161 vom 20. Juli 1897.

Beschreibung: Soweit sich die Patentschrift auf die Herstellung von Diaphragmenelektroden bezieht, stimmt sie mit dem D.R.P. Nr. 111289 (S. 88) überein. Im englischen Patente wird noch eine Zellenkonstruktion beschrieben, welche auf beistehender Fig. 137 dargestellt wird, die wohl ohne weiteres verständlich ist, die horizontale Anordnung wird hier wieder gewählt, die Anoden *e*, *e'* werden seitlich eingeführt, die Diaphragmenelektrode bildet den Boden der Anodenzelle, ein schalenförmiges Eisengefäß *m* läßt darunter einen Raum frei, in welchen durch *i* Dampf eingeblasen wird.

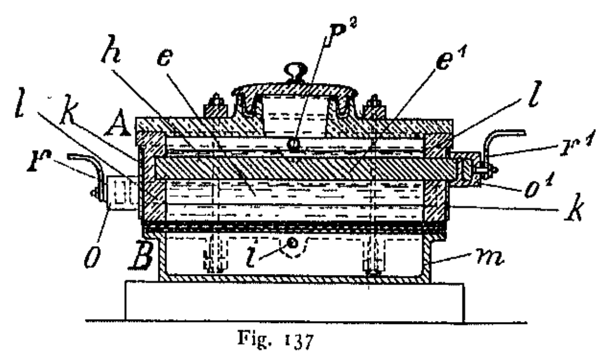


Fig. 137

Ausübung: Die häufige Beschreibung horizontal angeordneter Zellen drängt die Vermutung auf, daß diese Konstruktion mehrfach erprobt wurde, sonderbarerweise sind aber nur vertikal angeordnete Zellen im großen ausgeführt worden.

Diskussion: Die Einführung der Anode von der Seite ist schwerer auszuführen als von oben, weil die Abdichtung gegen chlorhaltigen Anolyten schwieriger ist (derselben Einführungsart begegnet man bei den Zellen Castners). Die Heizung von unten ist schädlich, weil sie Alkali von unten in Schlieren zur Anode treibt.

108. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 21178 vom 15. September 1897.

Beschreibung: Es wird hier die Überführung des Alkalis in Karbonat während oder nach der Elektrolyse patentiert und die Art ihrer Reinigung und Trennung.

Ausübung: Diese Arbeitsweise wird fast in allen Hargreaves-Bird-Anlagen befolgt, die Ausbeuten, die Lebensdauer der Anoden usw. werden dadurch erhöht, man gewinnt aber ein weniger wertvolles Kathodenprodukt. Das Einblasen von Kohlensäure in den Kathodenraum kann hier natürlich keine schädlichen Flüssigkeitsbewegungen hervorrufen, wenn die Diaphragmenelektroden starr sind.

1898.

109. **J. Hargreaves.** Brit. Pat. Nr. 15502 vom 14. Juli 1898.

Beschreibung: Siehe D.R.P. Nr. 113055 S. 91.

110. **O. Imray (Österreichischer Verein für Chemische und Metallurgische Produktion).** Brit. Pat. Nr. 16129 vom 23. Juli 1898.

Beschreibung: Siehe D.R.P. Nr. 141187 S. 98.

1899.

111. **Chalandre, Colas und Gérard.** Brit. Pat. Nr. 3648 vom 18. Febr. 1899.

Beschreibung: Siehe D.R.P. Nr. 116411 S. 94.

112. **T. J. Holland und A. P. Laurie.** Brit. Pat. Nr. 5109 vom 9 März 1899.

Beschreibung: Ein äußeres kastenförmiges Eisengefäß *A* dient neben eingesetzten eisernen Querwänden *a* als Kathode. In den Zwischenräumen sind in porösen Zellen *B* die Anoden *d* an-

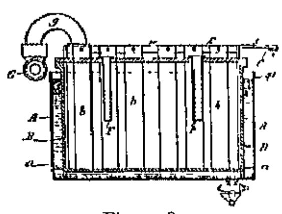


Fig. 138.

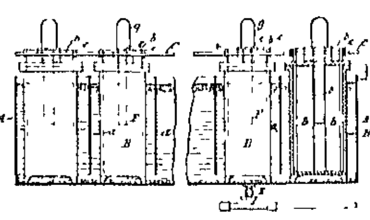


Fig. 139.

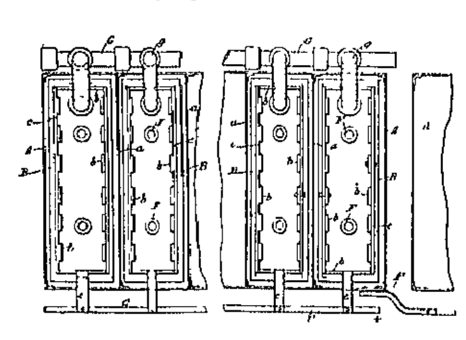


Fig. 140.

geordnet (Fig. 138, 139, 140). Die Zellen sind mit Salztöpfen *F* versehen, die vom Deckel herabhängen und aus siebartig gelochten Steinzeugröhren bestehen. Während der Elektrolyse wird Salz in diese Töpfe nachgefüllt um den Anolyten nachzusättigen. Die eisernen Querwände können derart gestellt werden, daß der Katholyt im Schlangenweg durch die ganze Zelle läuft oder es wird die Lauge unten abgezogen (dann reichen die Querwände nicht ganz bis zum Boden).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die beschriebene Arbeitsweise ist derjenigen Griesheim-Elektrons äußerst ähnlich, nur wird hier der Zelleninhalt anscheinend nicht geheizt.

113. **Dieselben.** Brit. Pat. Nr. 5200 vom 9. März 1899.

Beschreibung: Zementdiaphragmen für vorstehenden Apparat werden erzeugt, indem man Zement mit Wasser anmacht, dem etwa 20 % eines flüchtigen unlöslichen Körpers, wie Naphtalin oder Anthrazen beigemengt wird. Nach dem Abbinden wird dieser Körper durch Erhitzen ausgetrieben. Die Diaphragmen sollen sehr feinporig sein.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Ähnlichkeit mit dem Griesheim-Verfahren erstreckt sich also auch auf die Diaphragmenherstellung.

114. **H. H. Dow.** Brit. Pat. Nr. 6687 vom 28. März 1899.

Beschreibung: Siehe U. S. A.-Pat. Nr. 621908.

115. **R. Girouard.** Brit. Pat. Nr. 10205 vom 15. Mai 1899.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 100248 S. 87.

116. **H. Carmichael.** Brit. Pat. Nr. 10320 vom 16. Mai 1899.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 112818 S. 90.

117. **R. Eycken, C. Leroy** und **R. Moritz.** Brit. Pat. Nr. 22028 vom 3. November 1899.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 114301 S. 93.

118. **W. Bein.** Brit. Pat. Nr. 24058 vom 2. Dezember 1899.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 107017 S. 86.

1900.

119. **W. Barnes.** Brit. Pat. Nr. 1457 vom 23. Januar 1900.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 130040 S. 97.

120. **G. N. Vis.** Brit. Pat. Nr. 1543 vom 24. Januar 1900.

Beschreibung: Um die Salzlösung für die Elektrolyse vorzureinigen, wird sie bei Spannungen, welche die Zersetzungsspannung des Kochsalzes eben überschreiten, so lange elektrolysiert, bis eine den verunreinigenden Calcium- und Magnesiumsalzen gerade

äquivalente Menge Ätznatron gebildet wird. Calcium und Magnesium fallen aus, Chlor wird entwickelt und gesammelt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es ist einfacher und sicherer die berechnete Menge Alkali zuzusetzen. In der Praxis geht diese Fällung von selbst bei der Auflösung vor sich, da man die in den Eindampfern ausgefällten Salzmengen, die immer noch kleine Mengen Ätznatron einschließen, mit frischem Salze gemengt auflöst.

121. **A. Merry** und **J. H. Noble.** Brit. Pat. Nr. 2372 vom 6. Febr. 1900.

Beschreibung: Eine Anodenzelle, deren Wände von Diaphragmenelektroden *D* gebildet sind, wird in ein Gefäß *K* eingesetzt, das mit verseifbarem Fett gefüllt ist (siehe Fig. 141). Die Anoden *A* werden wieder durch jalousieförmig angeordnete Glasscheiben *E* geschützt. Bei der Elektrolyse gewinnt man anodisch Chlor und führt das kathodische Alkali ohne weiteres in Seife über. Zur Beförderung der Verseifung wird das Ganze erhitzt.

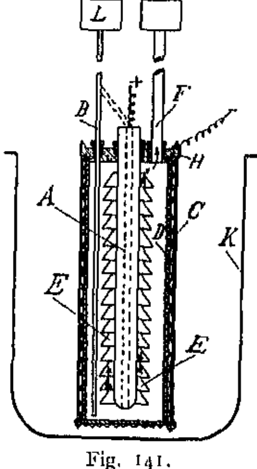


Fig. 141.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es dürfte dem Seifenfabrikanten lieber sein abgemessene Alkalimengen in Behandlung zu nehmen, als das Alkali bei der Verseifung entstehen zu lassen.

Die Idee, das Alkali durch Verseifung zu entfernen, ferner die Entfernung durch Einsetzen in eine, anfangs mit Wasser schwer oder gar nicht mischbare, nicht leitende Flüssigkeit einzusetzen, ist sehr gut. Letzterer Gedanke wurde später von Clinton P. Townsend wieder aufgenommen und zur Ausführung gebracht (siehe D. R. P. Nr. 182040 S. 113), allerdings verwendet er ein unverseifbares Öl.

122. **H. H. Lake (Moore, Allen, Ridlon** und **Quincy).** Brit. Pat. Nr. 4269 vom 6. März 1900.

Beschreibung: Siehe U. S. A.-Pat. Nr. 716801.

123. **T. J. Holland** und **A. P. Laurie.** Brit. Pat. Nr. 5016 vom 16. März 1900.

Beschreibung: Die Diaphragmen der S. 180 beschriebenen Zellen derselben Erfinder werden durch ein Rahmenwerk aus Ze-

ment oder dergl. ersetzt, das mit einem nicht metallischen Gewebe bespannt ist, welches mit einer dünnen Schicht eines unlöslichen Silikates versehen ist.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Solche Schichten springen vom Gewebe leicht ab.

124. **A. J. de Brito e Cunha.** Brit. Pat. Nr. 16801 vom 20. Sept. 1900.

Beschreibung: Um die Überführung des Alkalis zu erschweren, wird ein Doppeldiaphragma verwendet, durch welches ständig erneuerte Salzlösung hindurchfließt, welche das eingedrungene Alkali mitnimmt.

Auf Fig. 142 ist *b* der Anodenraum, *a* der Kathodenraum, das äußere Gefäß bildet, wie so oft, die Kathode, *e* und *f* sind die

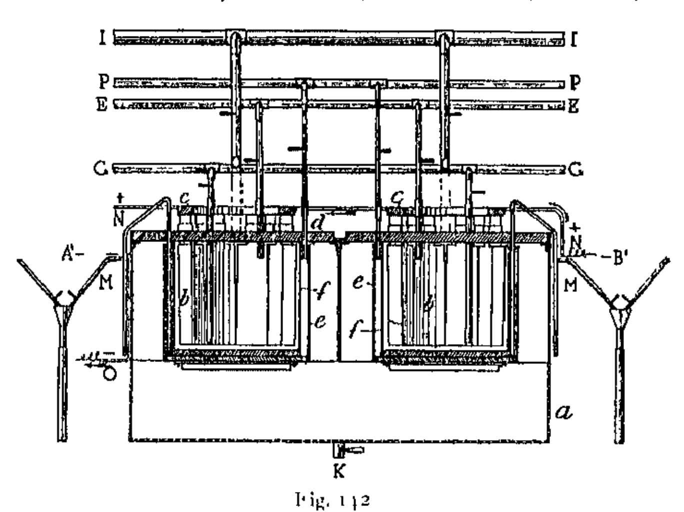


Fig. 142

zwei konzentrischen einander nahe gegenüberstehenden Diaphragmen, zwischen denen Salzlösung zirkuliert, die durch *P* eingeführt, durch *M* abgezogen wird.

Die Diaphragmen werden aus einer Mischung von Barium und Tonerdesilikat mit Wasserglas, Kochsalz und Natron hergestellt, indem man die Masse 6 Stunden lang unter 6 Atmosphären preßt, dann heiß in Formen gießt und erstarren läßt. Die Diaphragmen scheinen wenig haltbar zu sein, denn es wird angegeben, daß sich schlammförmige Zersetzungsprodukte des Diaphragmas der zirkulierenden Lösung beimengen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Idee der Verwendung eines Doppeldiaphragmas und der Erneuerung der eingeschlossenen Flüssigkeit

kehrt immer wieder (siehe schon Höpfner, Brit. Pat. Nr. 6736 (1884) S. 151, D. R. P. Nr. 30222 S. 15). Was mit dem abgeführten in den Zwischenraum eingewanderten Alkali geschehen soll, wird niemals näher beschrieben. Läßt man dieselbe Lösung immer wieder durch den Zwischenraum zirkulieren, so ist die Anordnung zwecklos, leitet man die Lösung fort, so gibt man Alkali und Salz verloren mengt man die Lösung mit dem Katholyten, so kommt es auf dasselbe hinaus, als hätte man bei der Erzeugung dünnerer Laugen mit einfachen Diaphragma haltgemacht.

125. **J. H. Noble** und **A. Merry.** Brit. Pat. Nr. 20200 vom 9. Nov. 1900.

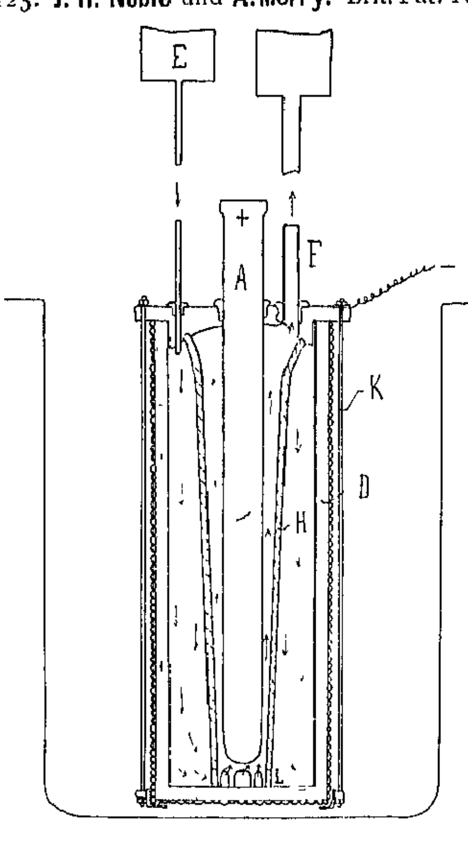


Fig. 143.

Beschreibung: Die im Brit. Pat. Nr. 2372 (1900) S. 182 beschriebene Zelle wird dahin abgeändert, daß man in die Anodenzelle ein Hilfsdiaphragma *H* einführt, welches die Form eines (umgekehrten) Stutzkegels besitzt und unten bei *L* offen ist. Die Salzlösung fließt vom Vorratsgefäß durch ein Rohr (das auch durch die Achse der Anode geführt werden kann) in die Zelle und wird durch das Hilfsdiaphragma in ersichtlicher Weise geführt. Der teilweise erschöpfte Anolyt strömt bei *F* aus und wird nachgesättigt.

Das äußere Kathodengefäß kann auch mit Wasser oder Alkohol beschickt werden.

126. **Bastian Meter Co.** und **C. O. Bastian.** Brit. Pat. Nr. 21228 vom 23. November 1900.

Beschreibung: Die Elektroden werden an der Stelle, wo sie durch das Flüssigkeitsniveau dringen, durch einen Isolator ge-

schützt oder durch eine Verdickung verstärkt. Das Patent
ganz allgemein für alle Arten der Elektrolyse gefaßt.

Ausübung: Diese Anordnung wird und wurde schon früh
vielfach benutzt.

Diskussion: An der genannten Stelle werden die Elektrod
allerdings auch bei der Chloridelektrolyse etwas rascher angegriffe

1901.

127. **A. Brochet** und **G. Ranson.** Brit. Pat. Nr. 7397 vom 10. April 190

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 133 186 S. 97.

1902.

128. **Lake (Rambaldini).** Brit. Pat. Nr. 2370 vom 29. Januar 190
siehe D. R. P. Nr. 183 853 S. 118.

129. **A. J. Boult (H. Seibert** und **G. Tempel).** Brit. Pat. Nr. 9812 vo
28. April 1902.

Beschreibung: Die Zelle weist nichts Neues und nichts B
merkenswertes auf. Die Kohlenanode wird von einem Diaphragm
eingeschlossen und mit Kohlenklein umgeben, ein schon lang
bekannter unrationeller Vorschlag. Der Anolyt durchfließt al
Anodenräume, das Chlor soll teils in Türmen durch Wasse
teils mittels Alkali absorbiert werden.

130. **H. Cuénod** und **C. Fournier.** Brit. Pat. Nr. 12001 vom 3. Juni 190
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 140 101 (und auch Nr. 144 30
S. 100

131. **W. Trantom.** Brit. Pat. Nr. 23042 vom 20. Oktober 1902.

Beschreibung: Die Salzlösung wird durch frisch gefällte
Bariumkarbonat von Calcium- und Magnesiumsulfat gereinigt. De
Zusatz des Bariumkarbonates kann eine Fällung durch Ätzka
vorausgehen.

132. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 24542 vom 8. November 1902.

Beschreibung: Das Chlor wird zur Darstellung von Zell
lose verwendet.

133. **C. Arzano.** Brit. Pat. Nr. 25354 vom 18. November 1902.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 160 750 S. 108.

1903.

134. **W. P. Thompson.** Brit. Pat. Nr. 13119 vom 11. Juni 1903.

Beschreibung: In einem mit entsprechendem Anstrich versehenen Holzbehälter ist unten die Kathode eingesetzt, die aus perforierten Hartbleiplatten besteht, darüber die Anode aus Hartblei(!), welche gefäßförmig ausgestaltet ist. Von unten nach oben wird ein Luftstrom durchgeblasen.

Diskussion: Das wenige hier Gesagte genügt, um ein Urteil zu fällen.

135. **J. Heibling.** Brit. Pat. Nr. 15212 vom 9. Juli 1903.

Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 160967 S. 109.

136. **C. Kellner.** Brit Pat. Nr. 20889 vom 29. Sept. 1903.

Beschreibung: Eine heiße nicht gesättigte Kochsalzlösung wird entweder durch hydrostatischen Druck oder durch Saugwirkung vom Anodenraum durch ein Diaphragma in den Kathodenraum getrieben, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche diejenige der entgegenwandernden OH'-Ionen übersteigt, die Konzentration der Salzlösung wird so nieder gewählt, daß die Salzlösung bei ihrem Durchgang durch die Zelle völlig erschöpft wird, so daß man fast chemisch reine Ätznatronlösung gewinnt.

Man arbeitet entweder in horizontaler oder in vertikaler Anordnung. Im ersteren Falle dient ein Diaphragma aus Asbestpappe oder Cellulose, das mit einer Pulvermasse bedeckt werden kann, in welcher man undurchlässige Substanzen, wie Porzellanpulver oder Glasscherben einverleiben kann, um die Strombahnen einzuengen.

Arbeitet man mit vertikaler Anordnung, so verwendet man eine filterpressenartig gebaute Zelle und verengt die Strombahnen durch Bedecken der Diaphragmen mittels durchlochter isolierender Platten. Bei letzterer Anordnung können die Elektroden auch bipolar geschaltet werden, man stellt sie dann aus mit Platindraht bewickelten Glasplatten her oder aus Kohle, die auf der Kathodenseite durch eine Eisenplatte bedeckt wird.

Ausübung. unbekannt.

Diskussion: Treibt man die Salzlösung in der vorgeschriebenen Geschwindigkeit durch, so ist es natürlich bei keiner Konzentration möglich, das Salz vollständig in Ätznatron überzuführen (siehe Nr. 38 S. 158).

137. **H. Koller** und **P. Askenasy.** Brit. Pat. Nr. 23151 vom 26. Okt. 1903
Beschreibung: siehe D. R. P. Nr 162361 S. 110.

1904.

138. **S. Leetham** und **E. G. P. Bousfield.** Brit. Pat. Nr. 456 vom 7. Januar. 1904.

Beschreibung: In der Kathodenzelle wird das Kochsalz durch Einleiten von Salzsäuregas oder Salzsäurelösung kontinuierlich oder periodisch regeneriert.

Diskussion Das heißt allerdings alle Schwierigkeiten, aber auch meist den Zweck der Elektrolyse radikal beheben! Warum aber dann nicht gleich Salzsäure elektrolysieren?

139. **H. M. Granier.** Brit Pat. Nr 4487 vom 6. April 1904.
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr 156354 S. 107

140. **C. P. Townsend.** Brit. Pat. Nr. 18403 vom 25. August 1904
Beschreibung Siehe D. R. P. Nr. 182040 S 113.

141 **J. Hargreaves.** Brit Pat. Nr. 18037 vom 2. September 1904

Beschreibung Die Lösung wird im Anodenraum mit festem Salz nachgesättigt, dazu wird eine Säule aus hohlen Formstücken 4 mit seitlichen Öffnungen aufgebaut, in die festes Salz durch den Trichter 6 eingeführt wird (Fig. 144) Um den Niveaustand jederzeit abzulesen wird die Zelle mit einem Niveaurohr 8 versehen, dessen oberer Teil durchsichtig ist

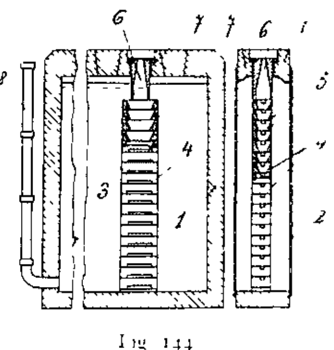


Fig 144

142 **J. Hargreaves.** Brit. Pat. Nr 25331 vom 22. November 1904.

Beschreibung: Spuren von Chlorat und Hypochlorit werden im Anolyten durch Zusatz von Alkalibisulfat zerstört. Die schlammigen Abscheidungen auf den Diaphragmen werden zeitweise entfernt, hierzu dient ein Rohr mit feinen Offnungen, das in den Anodenraum eingeführt wird und aus dem man Wasser oder Salzlösung unter starkem Drucke spritzt, der Schlamm geht zu Boden und wird entfernt.

1905.

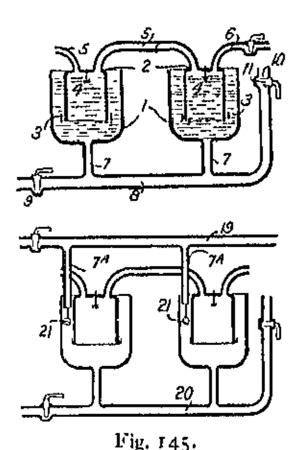


Fig. 145.

143. **G. G. Hepburn** und **Mather & Platt.** Brit. Pat. Nr. 12221 vom 13. Juni 1905.

Beschreibung: Eine Rohrleitung *8* verbindet die Lösung der äußeren Gefäße *1* von Glockenapparaten mit Glocken *2*. Diese Verbindung erfolgt z. B. durch Stielrohre *7*, die mit Hähnen versehen sein können, um das Lösungsniveau jedes Glockenapparates beliebig einstellen zu können. Die Speisung kann von unten (I) erfolgen oder durch eigene Speiseleitungen *19* (Fig. 145).

Diskussion: Eine mißverständliche Anordnung des Glockenapparates.

144. **C. Stuart Bailey.** Brit. Pat. Nr. 19180 vom 22. September 1905.

Beschreibung: Das elektrolytisch gewonnene Alkali soll zur Darstellung von Natriumnitrat verwendet werden, indem es durch Zerstäuber mit den Oxydationsprodukten von Ammoniak oder Ammoniumnitrat zusammengebracht wird. Der elektrolytische Wasserstoff soll zur Heizung bei der Oxydation des Ammoniaks verwendet werden. Das Chlor dient zur Gewinnung von Chlorkalk, oder es wird mit dem elektrolytischen Wasserstoff zu Salzsäure vereinigt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der angestrebte Zweck ist kommerziell kaum erstrebenswert.

145. **C. N. Riiber.** Brit. Pat. Nr. 20808 vom 15. Oktober 1905 (auf Grund der Priorität der Patent-Union).

Beschreibung: Die Zelle wird durch ein vertikales Diaphragma in einen Anodenraum und einen Kathodenraum von etwa gleicher Größe geteilt. Um das Diaphragma nunmehr vor der Korrosion durch Alkali oder durch den Anolyten oder durch Chlor usw. zu schützen, wird es zwischen zwei Filterblätter eingeschlossen, die vom Diaphragma wenig entfernt sind. Die Speiselösung wird in die zwei vertikalen Zwischenräume geleitet, welche zwischen den Filterblättern und dem Diaphragma frei bleiben, so daß weder der Anolyt noch der Katholyt Zutritt zum Diaphragma erlangen. Die Filterblätter können aus Sand zusammengesetzt sein, der, etwa durch jalousieartig angeordnete Lamellen, durch Drahtnetz oder dgl. zusammengehalten wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Im Jahre 1904 konnte man schon wissen, daß solche Maßregeln überflüssig sind; sie sind auch nutzlos, weil eine für die angestrebte Schutzwirkung hinreichend rasche Speiselösungszufuhr zur Gewinnung zu verdünnten Kathodenproduktes führt.

146. **M. Yasuda.** Brit. Pat. Nr. 22460 vom 21. Januar 1905.

Beschreibung: Die Kathodenkammer *1* (Fig. 146) bildet eine Tasche, welche mit dem Anodenraum durch die Öffnung *4* kommuniziert. Die Kathoden bestehen vorzugsweise aus poliertem Kupferblech. Der kathodische Wasserstoff ruft eine Zirkulation in der Kathodenkammer hervor, welche das Alkali durch *3* aufwärts treibt; in der linken Hälfte der Kammer sinkt es dann, dank seines höheren spezifischen Gewichtes, zu Boden. Es wird periodisch bei *14* abgelassen, dabei tritt Anolyt durch *4* in den Kathodenraum ein. Frische Salzlösung wird außerdem durch *12* eingeführt.

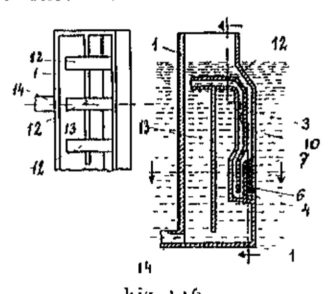


Fig. 146

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die ganze Anordnung verrät wenig Sachkenntnis. Ein Bedürfnis, den Katholyten noch besser durchzumischen, als es der elektrolytische Wasserstoff ohnehin tut, besteht nicht, will man aber den Katholyten rasch aus dem Bereiche der Stromlinien fortführen, so sind Anordnungen nach dem Typus der Hargreaves-Bird-Zelle oder des Glockenverfahrens ungleich einfacher und wirksamer; die Stromlinien werden nicht eingeschnürt.

Polierte Kupferkathoden weisen relativ hohe Überspannung auf und sind deshalb nicht zu empfehlen.

147. **J. L. Roberts.** Brit. Pat. Nr. 24 735 vom 20. November 1905.

Beschreibung: Auf den Deckeln der Anoden- und Kathodenabteilungen werden Hauben angeordnet, welche das Chlor und den Wasserstoff sammeln und vereinigen. Das abgeleitete Gasgemisch soll in Salzsäure übergeführt werden.

Ausübung und Diskussion: Dieses Patent wurde im Jahre 1905 erteilt!

1906.

148. **R. H. F.** und **A. H. Finlay.** Brit. Pat. Nr. 1716 vom 23. Jan. 1906.

Beschreibung: Die Zellen werden aus einzelnen Kathoden- und Anodenrahmen und aus Diaphragmenblättern fast genau wie

Brit. Pat. Nr. 5547 vom Jahre 1891 (siehe S. 154) zugesetzt. Ein Unterschied besteht nur in unwesentlichen Details. Die Kathoden bestehen aus gewelltem Gußeisen, die Anoden aus Kohle, die Diaphragmen aus Asbestpappe, deren Porosität an den Rändern durch Paraffintränkung aufgehoben wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Siehe Diskussion zum Brit. Pat. Nr. 5547 S. 153.

149. **F. McDonald.** Brit. Pat. Nr. 4716 vom 26. Februar 1906.

Beschreibung: Durch Schwimmerventile wird die Zirkulation des Anolyten geregelt. Die verarmte Anodenlösung wird nachgesättigt und in die Vorratsgefäße zurückgeführt, aus denen sie den Anodenräumen wieder zufließt. Das Chlor wird in Turmsystemen durch Kalkmilch absorbiert.

Ausübung: siehe II. Teil.

Diskussion: Die Zelle, die von McDonald verwendet wird, ist im U.S.A. Pat. Nr. 697157 (s. d.) eingehend beschrieben, im übrigen siehe II. Teil.

150. **G. Rambaldini.** Brit. Pat. Nr. 8039 vom 3. April 1905 (auf Grund der Priorität der Patent-Union).

Beschreibung: Die vorliegende Konstruktion bildet eine Abänderung der im Brit. Pat. Nr. 2376 vom Jahre 1902, resp. dem

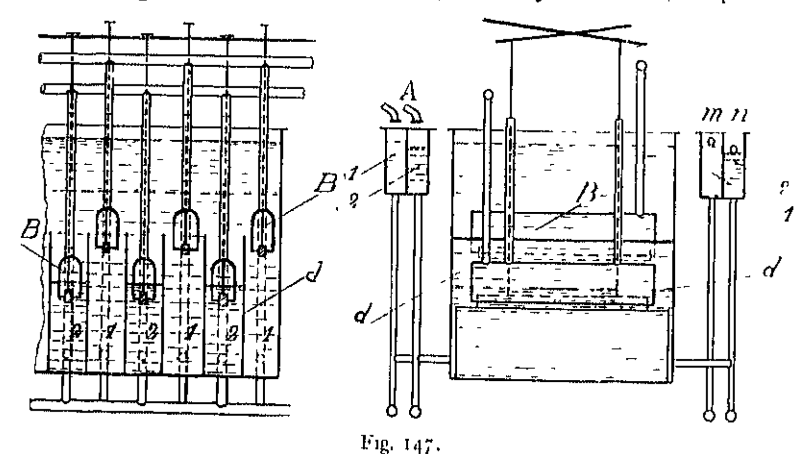


Fig. 147.

D. R. P. Nr. 183853 (S. 118) beschriebenen Anordnung. Wie die Fig. 147 erkennen läßt, werden die Elektroden durch gasabführende undurchlässige Hauben *B* bedeckt. Die Zelle wird durch undurchlässige Scheidewände in Anoden- und Kathodenräume *1*, *2* unterteilt. Die Anoden werden höher angeordnet wie die Kathoden.

Anoden- und Kathodenlösung sollen getrennt in horizontale Richtung zirkulieren, die dritte, drüber geschichtete Lösung (sieh S. 118) enthält Kochsalz.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: In dieser Konstruktion bildet das vorgeschlagen Verfahren nur eine Abänderung des Glockenverfahrens. Die Apparatu ist aber nicht nur komplizierter, die Zirkulation wird nicht in de richtigen Weise geführt, der innere Widerstand wird durch di Zwischenwände in schädlicher Weise wesentlich erhöht usf.

1907.

151. **Jean Billiter.** Brit. Pat. Nr. 7757 vom 16. Januar 1907 sieh D. R. P. Nr. 191 234 S. 110.

152. **A. E. Gibbs.** Brit. Pat. Nr. 27830 vom 17. Dezember 1907.

Beschreibung: Die Zelle besitzt Zylinderform, sie wird durch ein zylindrisches, vertikales, im Zellenboden eingekittetes Diaphragma in einen inneren Anodenraum und in einen äußeren Kathodenraum geteilt. Die Anoden bestehen aus Kohlenstaben, welche in einer Zylinderfläche parallel zum Diaphragma angeordnet werden. Das Eigentümliche der Anordnung besteht in der Art der Zusammensetzung der Diaphragmen-Kathoden. Das Kathodenblech umschließt nämlich das Diaphragma und ist mit tieferen, vertikalen und seichteren, horizontalen Rillen derart versehen, daß das Kathodenmetall stellenweise in die Diaphragmamasse vorspringt (Fig 148). Die Kathode trägt Bohrungen, durch welche der Wasserstoff entweicht. Die Dicke des Diaphragmas wächst vorteilhafterweise von oben nach unten, um die Differenz des hydrostatischen Druckes auszugleichen

Fig 148

Ausübung unbekannt

Diskussion: siehe U S A Pat Nr. 874064

1908.

153. **Jean Billiter.** Brit. Pat. Nr. 24594 vom 16. November 1908.

Beschreibung Es ist schon mehrmals angestrebt worden die während der Elektrolyse eintretenden Änderungen des spezifischen Gewichtes zur Ausbildung einer Schichtung des Elektrolyten heranzuziehen, um Anoden- und Kathodenprodukte besser voneinander zu trennen. Repräsentanten solcher Verfahren, welche di Chloridelektrolyse speziell betreffen, sind beispielsweise in de

D.R.P. Nr. 141 187 und 191 234 beschrieben worden. Andererseit haben Le Sueur, Hargreaves und Bird, Carmichael u. a. die Vermischung der Anoden- und Kathodenlösung dadurch zu hemme gesucht, daß sie den Kathodenraum von der Anode her speiser so daß die Speiselösung der Bewegung der OH-Ionen entgegen strömt. Eine solche Strömung genügt bekanntlich nicht, die elek trische Überführung der OH-Ionen zur Anode zu beseitigen. Wirk samer kann man ihr dadurch entgegentreten, daß man die alkal haltige Lösung zwingt, sich als schwerere Schicht von der darübe stehenden Anodenlösung zu trennen, und daß man den Zuflu frischer Lösung derart regelt, daß die Chlorionenkonzentration i den der Anode zunächst liegenden Schichten am höchsten ist. Abe auch diese Maßregel genügt für sich allein nicht.

Ein Verfahren, welches die Vorteile beider vorgenannte Arbeitsweisen zu verbinden sucht, ist in dem D. R. P. Nr. 10123 beschrieben worden. Wie beim Glockenverfahren (D.R.P. Nr. 14118, bedurfte es aber auch bei dem genannten Patent einer Bewegun der unteren Schicht, um die Schichtung aufrecht zu erhalten resp die trennende Schicht ständig wieder herzustellen. Die Zirkulatio der Lösung mußte deshalb, wie beim Glockenverfahren, relativ schne erfolgen. Hierdurch würde aber wiederum der mit guten Ausbeute erzielbaren Konzentration der Laugen ziemlich bald eine ober Grenze gesetzt. Außerdem sind solche Zellen gegen Druckschwa kungen im Gasraum, wie sie sich im technischen Betriebe häufi einstellen, sehr empfindlich, weil die damit verbundene Flüssigkeits schwankung eine Zerstörung der Schichtung nach sich zieht

Man kann bei gleicher Stromausbeute, aber höhere Alkalikon zentrationen erzielen und die Arbeitsweise viel vorteilhafter un einfacher gestalten, wenn man es erreicht, daß die Schichtung ohn seitliche Bewegung von Flüssigkeitsschichten erhalten bleibt, un wenn man in geschlossenen Zellen (ohne Überlauf) nur die aller unterste, dichteste und alkalireichste Schicht zur Speisung de Kathodenraumes heranzieht.

Es gelingt nun tatsächlich, dieses Ziel zu erreichen, wenn ma eine Zelle mit horizontaler Anordnung ausbildet, die eine Schichtun durch Heizung von oben aufrecht erhält, den Zufluß der Speiselösun in Höhe der Heizrohre besitzt und bei welcher der Kathodenraum lediglich durch den Durchtritt der unmittelbar über dem Diaphragm gelagerten und im Diaphragma enthaltenen schwersten, alkalireichste Schicht durch das Diaphragma gespeist wird. Hierzu wird bemerkt, da das Heizen von elektrolytischen Zellen mit Dampf an sich bekannt is

Ausgedehnte technische Versuche im großen haben nun ergeben, daß die Schichtbildung vorteilhafter dadurch herbeigeführt wird, daß man die Lösung, welche sich in der Nähe der oberen Elektrode befindet und welche sich als obere Schicht abtrennen soll, heizt, statt sie verarmen zu lassen. Die Heizung wird zweckmäßig durch Heizrohre bewirkt, welche im Gegensatze zu allen bekannten Anordnungen über die obere Elektrode geführt werden, wenn diese horizontal gelagert ist und in der Höhe dieser Elektrode, wenn dieselbe vertikal (etwa in Form vertikal herabreichender Stäbe) angeordnet ist, oder durch Dampf, der über die Flüssigkeitsoberfläche geleitet wird. Der Vorteil, welcher dadurch erzielt wird, ist ein bedeutender. Es gelangen nun konzentriertere und heißere Salzlösungen an der oberen Elektrode zur Elektrolyse, so daß der Badwiderstand ein kleinerer, die Stromdichte (bei gleichbleibender Spannung) eine höhere wird; die Lebensdauer der Elektroden wird dadurch erhöht, da sie in verdünnteren Lösungen meist einer schnelleren Zerstörung anheimfallen; in den Fällen, in welchen sich lösliche Gase an der oberen Elektrode abscheiden (z. B. bei der Elektrolyse von Chloralkalien), wird ihre Löslichkeit durch die erhöhte Temperatur herabgesetzt und die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Gase und dem Produkte der Elektrolyse in der unteren schweren Schicht wird eingeschränkt usf.

Mittels einer unter diesen Gesichtspunkten gebauten, im folgenden beschriebenen Zelle ist es nun möglich, die schwerste alkalihaltigste Schicht allein und zwar lediglich durch den Zufluß durch das Diaphragma zur Speisung des unter dem Diaphragma gelagerten Kathodenraumes heranzuziehen.

Eine Ausführungsform der Zelle ist in Fig. 140 dargestellt.

Zur Aufnahme der Badlösung dient eine mit Zement *1* ausgefütterte Wanne *2* aus starkem Eisenblech. Die Heizrohre *11* und die Zulaufrohre für die Speiselösung *17* sind in Höhe der oberen Elektrode *9* angeordnet zu dem Zwecke, die Schichtung aufrechtzuerhalten, und um zu erzielen, daß die zufließende Lösung gleich durch die Heizrohre auf die höchste Temperatur im Bade gebracht wird, damit ihre Chlorionen eine möglichst hohe Diffusionsgeschwindigkeit annehmen. Das horizontal gelagerte Diaphragma *4* liegt unmittelbar auf dem Kathodendrahtnetz *3*. Um den an diesen Drahtnetzen entwickelten Gasen Raum zum leichteren Entweichen zu schaffen, dienen Träger *16*, welche einerseits auf dem Eisenboden der Wanne aufgelagert sind und die das leichtgewellte Drahtnetz an mehreren Stellen tragen, das sich sonst unter der Last

des Badinhaltes durchbiegen würde. So wird ein doppelter Boden geschaffen, durch welchen die Gase streichen, um weiter durch einen Stutzen oder dgl. abgeführt zu werden, während die Lauge unten abfließt. Die Träger können aus Metall gefertigt werden und dienen dann gleichzeitig als Stromanschluß. Das entstandene Chlorgas verläßt den Anodenraum durch ein im Deckel der Wanne *2* angebrachtes Rohr *19*.

Die Schnelligkeit des Durchflusses durch das Diaphragma läßt sich natürlich durch seine Zusammensetzung und Dicke regeln. Ist Dicke und Zusammensetzung bereits gewählt, so kann sie durch Bemessung der Flüssigkeitshöhe im Badinnern verändert werden. Da die Diaphragmen aber im Laufe der Monate durch Verunreinigungen, die sich auflagern, etwas an Durchlässigkeit einbußen, laßt sich zur gleichmaßigen Speisung des Kathodenraumes eine Anordnung treffen, welche es erlaubt, ein geringeres oder großeres Vakuum im unteren Hohlraum zu erzeugen, um den Laugendurchfluß durch das Diaphragma zu heben.

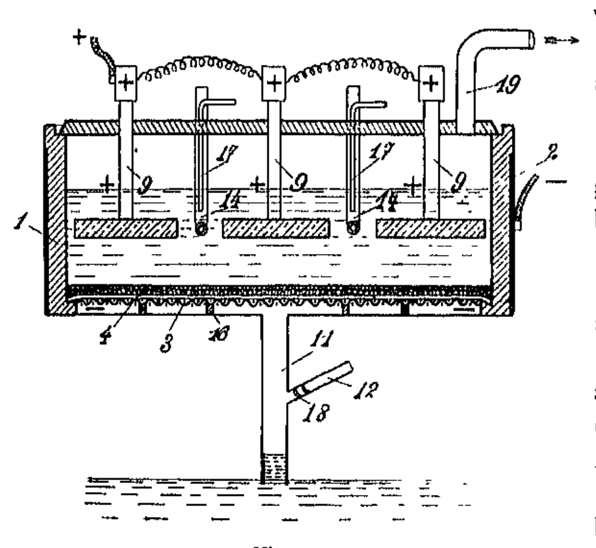


Fig. 149

Zu diesem Zwecke ist der Ablaufstutzen *11* mit einer Abzweigung *12* versehen, durch welche das Gas abgesaugt werden kann. Zweckmaßigerweise wird das abgezweigte Rohr schräg aufwarts geführt, damit der Gasstrom keine Lauge mit sich reißt. Quer eingesetzte Drahtsiebe *18* können etwa die noch mitgerissenen Flüssigkeitstropfen zurückhalten und die Gewähr dafür bieten, daß etwaige außen eingeleitete Knallgasexplosionen sich nicht in das Badinnere fortpflanzen. Ein geringes Vakuum läßt sich auf einfachste Art dadurch herstellen, daß man das Abzweigrohr *12* aufwärts führt und das Vakuum durch die Saugwirkung des aufsteigenden Wasserstoffes erzeugt.

Die Lauge fließt in den tiefer angeordneten Sammelbehälter. Der Grad des Vakuums kann aus dem Laugenstand am Stutzen *11* ersehen werden.

Auf diese Art kann man einfache, billige, betriebssichere Bäder herstellen, in welchen im Gegensatz zu allen früheren Anordnungen der Kathodenraum lediglich durch die Flüssigkeitsschicht gespeist wird, welche am meisten Kathodenprodukt enthält. Die Anordnung liefert daher die höchsten Laugenkonzentrationen mit bester Ausbeute. Der Apparat kann natürlich auch zur Elektrolyse anderer Lösungen als speziell von Chloridlösungen verwendet werden, und der untere Elektrodenraum kann unter besonderen Verhältnissen auch den Anodenraum bilden usw.

Patentansprüche: 1. Elektrolytischer Prozeß zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, bei welchem die Schichtung zur Trennung des Anoden- vom Kathodenprodukt herangezogen wird und bei welchem der Elektrolyt nahe den oberen Elektroden von oben her durch Dampf oder durch Heizrohre, die oberhalb oder in Höhe der oberen Elektroden angeordnet sind, geheizt wird, wobei die Speiselösung an den heißesten Stellen des Bades zugeführt wird, zum Zwecke, die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen zu erhöhen; dabei wird die Kathodenkammer unterhalb des Diaphragmas lediglich durch die schwerste Lösungsschicht, welche am meisten Kathodenprodukt enthält und die sich dem Diaphragma auflagert oder in diesem enthalten ist und die durch dasselbe tritt, in beschriebener Weise gespeist

2. Die Regelung der Speisung des Raumes unter dem Diaphragma durch Anwendung größeren oder geringeren Vakuums in der Kammer unter dem Diaphragma

3 Herstellung des Vakuums nach Anspruch 2 durch die Saugwirkung des Gases, das aus dem Raume unter dem Diaphragma entweicht.

Diskussion Der Patentschutz erstreckt sich auf die Neuerung, daß der Anolyt durch Heizrohre (event auch durch direkten Dampf) geheizt wird, die oberhalb oder in Höhe der Anode angeordnet sind (direkter Dampf wird entsprechend über die Oberfläche des Anolyten geführt). Die Heizrohre dürfen nicht tiefer wie die Anoden herunterreichen, sie werden von oben durch den Zellendeckel eingeführt. Die Speiselösung fließt knapp über den Heizrohren ein. Der Kathodenraum wird bloß durch die durchsickernde schwerste alkalireichste Schicht gespeist.

Ausübung siehe II. Teil.

154. **J. Greenwood.** Brit. Pat. Nr. 25208 vom 23. November 1908.

Beschreibung: Die äußerst komplizierte Zelle wird aus einzelnen konisch geformten Zellen derart aufgebaut, daß man sie gleichsam zu einer Säule aufeinander stapelt. Die konusförmigen Diaphragmen aus Asbestgewebe werden dabei auf ihren Innenseite vom Anolyten bespült, auf ihren Außenseiten aber von Drahtnetzkathoden gestützt. Die Kathodenräume bleiben frei; die Lösung zirkuliert durch die Anodenräume, indem sie über die Ränder der einzelnen Anodenräume von einem Zellenraum zum anderen überfließt. Um den Durchtritt des Anolyten durch das Diaphragma in die leeren Kathodenräume zu regeln, werden letztere evakuiert. Die Anoden sollen aus Ferrosilizium bestehen und auf Bleiplatten im Anodenraum aufruhen(!).

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Vorliegende Erfindung bildet eine recht unzweckmäßige Abänderung der Filterpressenanordnung bei gleichzeitiger Anwendung der Methode Hargreaves-Birds. Die Details der Anordnung verraten keine solche Kenntnis der Technik, dieser Elektrolyse, wie man sie bei dem Urheber eines der ältesten Verfahren, die, wenn auch nur vorübergehend, im technischen Maßstabe erprobt worden sind (Brit. Pat. Nr. 18090 vom Jahre 1890, D. R. P. Nr. 62912, siehe S. 31, 35), erwarten möchte. Die trichterförmigen übereinander angeordneten Einzelzellen erinnern rein äußerlich an jene Anordnung.

155. **A. E. Gibbs.** Brit. Pat Nr. 28147 vom 17. Dezember 1907

Beschreibung: Zellen, vorzugsweise solche nach dem Brit Pat. Nr. 27840 vom Jahre 1907 (Nr. 152) werden mit Schwimmern ausgerüstet, welche den Niveaustand im Anodenraum anzeigen und den Zufluß regeln

1909.

156. **Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.** Brit. Pat Nr 25118 siehe D. R. P. Nr. 237676 S. 132.

1910.

157. **Dr. Jean Billiter.** Brit Pat. Nr. 11003 vom 11. Mai 1910.

Beschreibung: „In den letzten Jahren sind neue Diaphragmenverfahren zur Elektrolyse von Chloralkalien ausgearbeitet und derart verbessert worden, daß es nunmehr gelingt, konzentriertere Ätzalkalilösungen mit sehr guter Stromausbeute bei relativ niederer Badspannung zu gewinnen.

Der Weg, der zu solchem Fortschritte führte, war entweder eine rationelle Schichtung und Zirkulation oder die schnelle Entfernung des Kathodenproduktes aus dem Bereiche der Stromlinien. Die Verfahren, welche nach diesen Prinzipien arbeiten, besitzen neben ihren unverkennbaren Vorzügen den gemeinsamen Nachteil, daß der Anodenraum durch ein Diaphragma vollkommen abgeschlossen wird, durch welches die Speiselösung hindurch in den Kathodenraum tritt. Für den ungestörten Betrieb ist daher die Zuflußgeschwindigkeit sorgfältig zu regeln, und da die Durchlässigkeit des Diaphragmas mit der Zeit geringer wird, auch dem jeweiligen Zustand des Diaphragmas anzupassen. Die Diaphragmen verlangen nach bestimmten Perioden eine Reinigung oder Erneuerung; die Bäder müssen zu diesem Zweck geöffnet werden, und der ganze Betrieb erfordert eine stete geschulte und penible Überwachung.

Viel einfacher stellt sich in dieser Hinsicht die Elektrolyse ohne Diaphragma nach dem bekannten Aussiger Glockenverfahren. Hier gibt es kein Diaphragma, dessen Durchlässigkeit sich ändert; eine häufigere Reinigung und Öffnung der Bäder ist ganz überflüssig; der Betrieb kann Jahre hindurch ununterbrochen aufrechterhalten werden. Diesen Vorzügen stehen aber wieder wesentliche Nachteile entgegen: die Stromdichte ist gering, die Apparatur wird dadurch eine sehr ausgedehnte, und da sich nur kleinere Einheiten herstellen lassen, auch wenig übersichtliche. Die Verteilung der Speiselösung usw in den zahllosen kleinen Zellen ist sehr kompliziert usf. Die erzielbaren Laugenkonzentrationen sind niederer, die Stromausbeute auch.

Anmelder hat sich darum bemüht, ein Verfahren zu ersinnen und auszuarbeiten, welches die Vorzüge beider Systeme vereint, ohne ihre Nachteile zu besitzen, also ein Verfahren, nach welchem der Anodenraum durch kein zusammenhängendes Diaphragma vom Kathodenraum getrennt wird, die Berücksichtigung des jeweiligen Zustandes der Diaphragmen, die Reinigung und Erneuerung derselben usw. nicht erfordert und dennoch ein Arbeiten mit sehr hohen Stromdichten und guten Stromausbeuten gestattet.

Die Erzielung hoher Stromdichten ist nicht nur erstrebenswert, um die Leistungsfähigkeit der Elektrolyseure zu erhöhen, also dieselbe Produktion auf kleinerem Raume mit billigerer Apparatur zu erzielen, sie ist es auch für die Erzielung guter Stromausbeuten und höherer Konzentrationen bei allen Prozessen, bei welchen eine Trennung der Produkte durch Schichtung oder Ver-

drängung angestrebt wird, weil die Diffusion und Vermengung der Schicht naturgemäß um so leichter erfolgt, je länger die Berührung der Schichten dauert und weil die Fernhaltung der alkalischen Schicht von der Anode bei höherer Stromdichte infolge der erhöhten Zuflußgeschwindigkeit leichter erfolgt.

Schon vor längerer Zeit ist es deshalb von Erfindern: von Richardson, Johanns und W. Bein angestrebt worden, die Stromdichte im Glockenverfahren zu erhöhen. Richardson und Johanns (Brit. Pat. Nr. 5694 vom Jahre 1893) und (U. S. Pat. Nr. 724580) führen dazu Kathodendrähte oder -stäbe unter die Öffnung der Glocke ein und überdecken sie durch dachförmige, undurchlässige, an beiden Enden offene Rinnen, in der Absicht, den kathodischen Wasserstoff unter möglichster Erhaltung der Schichtung abzuführen. Später schlug W. Bein (Brit. Pat. Nr. 24058/99) bei einer im Wesen nicht sehr verschiedenen Konstruktion vor, statt der undurchlässigen Schirme solche aus osmotischen Membranen zu verwenden, die dem Strome den Durchgang gestatten.

Die Zirkulation sollte nach Richardson und Johanns auf ähnliche Art erfolgen wie beim Glockenverfahren, während Bein die Lösung in einer Seitenbewegung an der Kathode vorbeiführt.

Über eine industrielle Verwertung dieser Vorschläge ist mir nichts bekannt geworden. Ich vermute, daß sie die Erwartungen nicht erfüllten, die man an sie stellte, wenigstens gelang es mir, bei experimenteller Nachprüfung dieser Anordnungen, keine guten Resultate zu erzielen. Um auf den Grund der Mißerfolge zu kommen, stellte ich weitere Versuche an und konnte dabei in erster Linie folgendes feststellen:

1. Bei der Zirkulation nach dem Glockenverfahren, resp. nach Richardson und Johanns tritt der Anolyt fast ausschließlich an den Rändern in das äußere Gefäß über, kriecht gleichsam um den unteren Glockenrand und läßt die mittleren und die tiefer liegenden Schichten fast unberührt unter sich. Bei der Anordnung Richardson und Johanns kann demnach die Zirkulation keine rationelle sein, weil Flüssigkeitsströmungen und Stromverteilung nicht korrespondieren, weil vielmehr das Alkali in einiger Entfernung von der Glockenwand fast ungehindert zur Anode dringen kann. Da die dachförmigen Rinnen an beiden Enden offen sind, erzeugen die Wasserstoffblasen, die unter der Decke hinstreichen, eine Flüssigkeitsbewegung in der Zelle, welche die Schichtung zerstört.

2. Eine Seitenbewegung, wie sie Bein vorschreibt, läßt gleichfalls eine scharfe Trennung der Schichten nicht zu, weil diese Seitenbewegung wie sub 1 eine Reibung der zu trennenden Schichten hervorruft, welche gerade zu einer Vermengung führt.

3. Die Badspannung steigt bis zu abnormer Höhe, es kommt sogar zu Stromunterbrechungen, wendet man nicht besondere Mittel an, den Wasserstoff restlos abzuführen.

Nachdem es gelungen war, diese Gründe für den Mißerfolg zu finden, war die Abhilfe nicht mehr so schwierig: der Elektrolyt mußte bei seiner Zirkulation quer zur Kathodenfläche und gleichmäßig über die ganze Fläche geführt werden; es mußte verhindert werden, daß Wasserstoffblasen Niveauschwankungen hervorrufen,

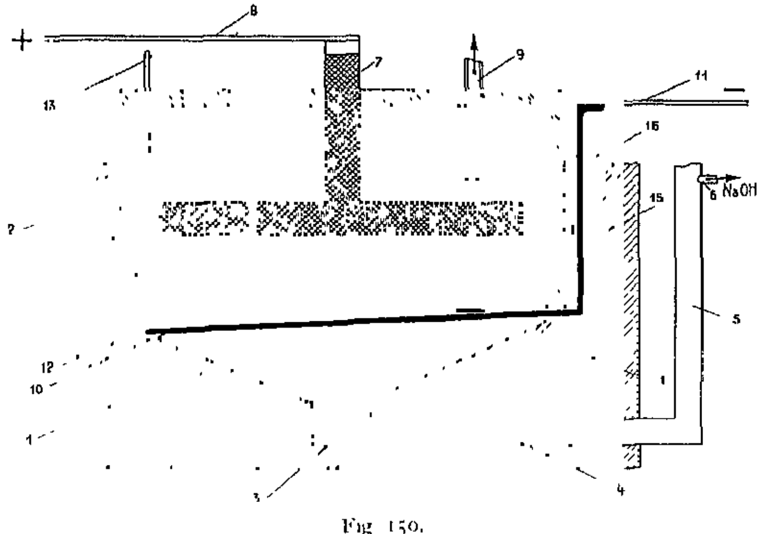


Fig. 150.

welche eine Schichtung vereiteln, schädliche Strömungen hervorrufen oder Strombahnen abschneiden.

Diesen Anforderungen entsprach eine Konstruktion, welche auf Fig. 150 im Längenschnitt, auf Fig. 151 im Querschnitt dargestellt ist.

Ein Badgefäß *1* aus Zement, Eisenbeton oder Stein nimmt eine Glocke aus ähnlichem Material auf. Letztere ist etwas kürzer und läßt eine Nebenkammer *15* an einem Ende des Badgefäßes frei. Eine weitere Bohrung *3* in der Mitte des Badgefäßes *1* setzt sich in einen Kanal *4* fort, an den ein Stutzen *5* sich schließt, letzterer trägt ein Ablaufrohr *6*. Die Glocke *2* nimmt die Anoden *7* auf, die durch *8* an den positiven Pol geschlossen sind. Die Glocke

wird unten von der rostartigen Kathode *10* und ihren Umhüllungen *12* nur streifenweise, also unvollständig abgeschlossen. Die Art der Kathodeneinführung und -verbindung ist aus den Figuren ohne weiteres ersichtlich. Die Speiselösung tritt bei *13* ein, das Chlorgas entweicht durch das Rohr *9*, das Kathodenprodukt tritt bei *6* aus.

Diese Anordnung ermöglicht die ruhige Führung der Salzlösung senkrecht zur Kathodenfläche. Um die Zirkulation noch besonders gut mit der Stromverteilung korrespondieren zu lassen, ist es zweckmäßig, die Zwischenräume zwischen den einzelnen, möglichst schmalen und nicht weit voneinander abstehenden Stäben oder Gittern des Kathodennetzes durch undurchlässige Streifen (z. B. aus Glas) abzudecken, die höher oder tiefer angeordnet sind wie die Kathodenfläche.

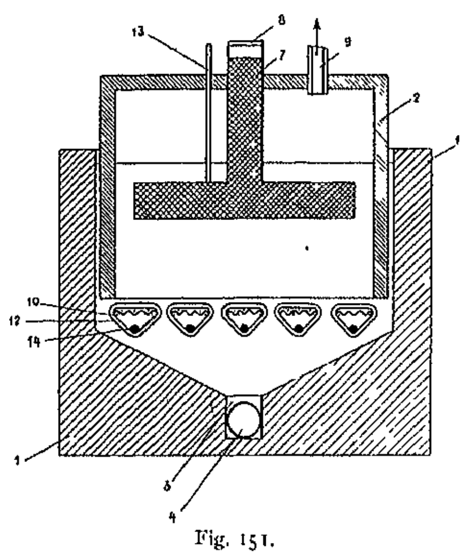


Fig. 151.

Die Kathoden *10* bestehen aus Gußeisen, Schmiedeeisen, aus Eisendraht oder Eisendrahtnetz, sie reichen unter den einen Glockenrand nahezu horizontal in das Badgefäß und ruhen mit ihren Enden links unten auf. Ihr vertikaler Teil führt in der Nebenkammer *15* zur Kathodenschiene *11*.

Die Kathoden wurden nach Fig. 152a konstruiert und bestanden aus Eisenstäben, die mit stromdurchlässigen oder -undurchlässigen, unten offenen Rinnen aus Asbestpappe, Asbestgewebe oder Zement überdeckt waren, welche den Zweck erfullten, den Wasserstoff abzuführen. An ihrem unteren Ende (auf Fig. 150 dem linken) waren diese Rinnen aber durch Kappen abgeschlossen, um aus den sub 1 und 2 angeführten Gründen eine Flussigkeitsbewegung längs der Kathode auszuschließen. Knapp unter dem Glockenrande gingen sie bei der knieförmigen Biegung in Rohre aus gleichem Material oder aus Blech über, welche das Gas aufwärts führten. Der liegende Teil der Kathoden hat eine Neigung von 2 bis 4 cm pro Meter. Die Elektrodenstäbe werden zweckmäßigerweise an ihrer Oberkante verjüngt, die Rinne muß möglichst eng sein.

Diese Anordnung arbeitete zufriedenstellend, sie erschien aber noch verbesserungsfähig, weil die steten kleinen Niveauschwankungen, welche der Wasserstoff bei seinem Auftreten hervorruft, doch eine ruhige Schichtung erschweren können, besonders wenn die Elektrodendecke selbst in Bewegung geraten kann. Auch traten manchmal störende Spannungssteigerungen auf, wenn der Wasserstoff die Membran blähte, deformierte schädliche Räume bildete.

Um diese Mißstände zu beheben, hüllte ich daher die Kathode allseitig in eine durchlässige Membran und suchte durch die Wahl eines starren Materials für die Membran (Zement) oder durch geeignete Konstruktion jede Deformation durch den Wasserstoff völlig auszuschließen. So verwendete ich für starre Membranen (Asbestpappe mit Zementanstrich) Elektroden der Konstruktion der Fig. 152b, indem ich mehrere Kathodenstäbe in einem starren Rohr anordnete. Diese Elektroden bewährten sich zwar im Gebrauche, doch war der Spannungsverlust kein unerheblicher. Um diesen herabzusetzen, konstruierte ich nach Schema Fig. 152c schmiegsame, alkalibeständige, dünne, möglichst stromdurchlässige Materiale als Membran, vorzugsweise Asbestpapier, Asbestgewebe oder solche Materiale in präpariertem Zustande. Diese Membranen werden entweder durch Gewichte, z. B. durch einen schweren Stab *14* (Fig. 152c), oder durch federnden Draht (vgl. Fig. 151, *14*) oder auf andere zweckentsprechende Weise über das Kathodennetz, resp. die Kathodendrahtstäbe, einzeln oder über einen Rost aus Kathodenstäben gespannt (beispielsweise kann man den im Wesen horizontalen Teil der Kathode aus Drahtnetzen herstellen, die nach oben etwas konvex gekrümmt sind und derart federn, daß sie die darüber gezogene Membran ohne weitere Hilfsmittel in ausgespanntem Zustande erhalten).

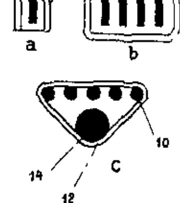


Fig. 152a, b, c.

Bei dieser Anordnung bilden die Membranen längere, an ihren unteren Enden geschlossene, am oberen Ende offene Schläuche oder Säcke, die wie Handschuhe um die Kathoden greifen und die Gase bei *16* entweichen lassen. Alle Volumveränderungen, alle Flüssigkeitsschwankungen, die der auftretende Wasserstoff hervorruft, bleiben im Innern des Schlauches lokalisiert und teilen sich nach außen dem Hauptkontingent des Elektrolyten nicht mit. Die offenen Schlauchenden können etwas unter das Flüssigkeitsniveau in der Nebenkammer *15*, besser noch bis zur Niveauhöhe oder

hinaus reichen. Der vertikale Teil der Schläuche kammer braucht nicht mehr gespannt zu sein, wenn dem Innenraum nicht durch größere Öffnungen verbunden ist.

Die Verwendung federnder Elektroden oder die Belastung erfüllt den doppelten Zweck, einer Volum- und Formänderung der Membran vorzubeugen und das Kathodenmetall *10* fest an die Membran zu pressen, um eine Zwischenlagerung von Wasserstoff und dadurch verursachte Spannungssteigerungen oder Stromunterbrechungen auszuschließen.

Die vorzugsweise zur Schlauchherstellung verwendeten Materiale, Asbestpapier oder Asbestgewebe sind selbst in etwas gedehntem Zustande praktisch (in flüssigkeitsdurchtränktem Zustande und unter dem Flüssigkeitsniveau) völlig gasdicht.

Bei den hier beschriebenen Anordnungen bleibt der Katholyt unbeeinflußt von den abwärts strömenden Elektrolyten stets in unmittelbarer Kathodennähe; die Elektrolyse spielt sich folgendermaßen ab:

Beim Einschalten des Stromes verarmt die Umgebung der Anoden etwas an Chlorid und wird spezifisch leichter, an der Kathode bildet sich Ätzkali neben Wasserstoff, der abzieht und den der Kathode unmittelbar anliegenden Elektrolyten durcheinander mengt. Die gebildeten OH-Ionen gelangen dabei an die Innenseite der Membran resp. an den Rand der Rinne Infolge der Verengerung des Stromweges ist der Spannungsabfall in der Membran resp. an dem unteren Ende der Rinne ein höherer wie im übrigen Teile des Elektrolyten. Die OH-Ionen wandern deshalb unter Einfluß des höheren Potentialgradienten an dieser Stelle rasch vorbei gegen die Anode zu und das Alkali bildet knapp oberhalb der Kathode eine spezifisch schwerere Schicht. Außerhalb der Membran ist der Spannungsabfall ein langsamerer, die Bewegung der OH-Ionen gegen die Anode wird hier demnach langsamer und kann durch mäßige Gegenströmung des Elektrolyten (durch Zufluß der Speiselösung oberhalb der Kathodenfläche) zum Stillstand gebracht werden, so daß die alkalihaltige schwere Schicht nach kurzer Zeit den unteren Teil des Badgefäßes bis wenig über die Kathode erfüllt, während der Anolyt sich in einer spezifisch leichteren Schicht darüber lagert.

Im Gegensatz zu allen bekannten Anordnungen diffundiert also das Alkali (hauptsächlich durch elektrische Überführung) aus dem eigentlichen Kathodenraum durch die Membran und wird

außerhalb des Kathodenraumes von der hier abwärts gerichteten Strömung des Elektrolyten erfaßt und weggeführt. Dadurch, daß der Katholyt aus konzentriertem Alkali besteht, werden die Spannungsverluste an der Kathode und der Membran sehr gering.

Das Kathodenprodukt der Elektrolyse gelangt also außerhalb des Kathodenraumes in die Lösung, welche von der Anode herkommt und etwas Chlor gelöst enthält, ohne wieder wie sonst an der Kathode vorbeizustreichen. Es bilden sich Spuren von Hypochlorit, die nicht wie sonst durch kathodische Reduktion unter Rückbildung von Chlorid wieder teilweise entfernt werden, sie gelangen also in das Produkt, welches bei *6* abfließt. Diese geringen Spuren sind meist völlig belanglos; legt man Wert darauf, sie dennoch zu entfernen, so gelingt dies leicht auf einem der zahlreichen chemischen Wege; man kann sie aber leicht auch auf elektrolytischem Wege entfernen, wenn man eine Hilfskathode einführt, an der das Produkt der Elektrolyse vorbeistreicht, knapp bevor es das Bad *6* verläßt und etwa 1 % des Stromes durch die Hilfskathode schickt

Man kann z. B das Rohr *5* aus Eisen herstellen und mit dem negativen Pol verbinden, oder einen Eisenstab als Hilfskathode einführen.

Der prinzipielle Vorteil, den das hier beschriebene Verfahren dem Glockenverfahren gegenuber aufweist, beruht darauf, daß es gelingt, bei gleicher Spannung viel höhere Stromdichten herzustellen. Die Vorteile dieses Momentes (höhere Ausbeute und Konzentration usw) sind bereits eingangs aufgeführt worden.

Während man beim Glockenverfahren mit 3,5 bis 4 Volt Spannung Stromdichten von hochstens 200 Ampere pro Quadratmeter herstellt, gelingt es hier, bei gleicher Spannung Stromdichten bis 500 Ampère zu erzielen Durch Erwärmung der Badlösung wird das Verhältnis noch gunstiger.

Die Zellen, deren Wirkungsweise für die Kochsalzelektrolyse naher erläutert wurde, konnen naturlich unverandert fur die Chlorkaliumelektrolyse usw verwendet werden.

P a t e n t a n s p r u c h e 1. Verfahren zur Elektrolyse von Flussigkeiten mit streifenformig angeordneten Kathoden und stromdurchlässigen Hullen, die zur Gasabfuhr dienen, dadurch gekennzeichnet, daß jede dieser Hullen eine Kathode sackformig auf allen Seiten einschließt

2 Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen die Kathoden schlauchförmig völlig umschließen, so daß

das Kathodenprodukt nur durch Diffussion oder durch Elektrodiffusion daraus tritt.

3. Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, daß die Schläuche aus Asbestgewebe hergestellt werden.

4. Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, daß stromdurchlässige Membranen durch Beschwerung oder durch Federung der Kathoden oder durch andere geeignete Hilfsmittel über die Kathoden gespannt werden zum Zwecke, schädliche Deformationen oder die Bildung schädlicher Gasräume auszuschließen.

5. Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt durch die Zwischenräume, welche in der Kathodenebene frei bleiben von oben nach unten, somit im Wesen quer zur Kathodenebene und über die ganze Fläche in möglichst gleichmäßigem Strome geführt und unterhalb der Kathoden, beispielsweise durch eine oder mehrere entsprechend verteilte Öffnungen im Boden der Zelle geführt wird.

6. Ausführungsform, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kathoden durch undurchlässige Streifen überdacht werden (ohne die Flüssigkeitswege vom Raume über den Kathoden zum darunterliegenden Raume zu verschließen) zum Zwecke, die Flüssigkeitszirkulation mit den Strombahnen möglichst in Einklang zu bringen."

Ausübung und Diskussion siehe II. Teil.

Diaphragmen.

158. **Spence** und **Watt.** Brit. Pat. Nr. 1630 vom Jahre 1882, siehe S. 150 Gipsdiaphragmen.

159. **William.** Brit. Pat. Nr. 16437 vom Jahre 1884.

Beschreibung: Ein Drahtgitter oder Drahtnetz wird mit Asbest, Bimsstein, Kaolin oder dergleichen ausgefüllt, eventuell kann man noch Zement oder lösliche Silikate zusetzen und preßt das ganze Gemisch auf den Träger zu einer kompakten festen Masse.

Diskussion: Das Metallgerüst kann sich als Mittelleiter bei der Elektrolyse betätigen.

160. **Robert** und **Brevoort.** Brit. Pat. Nr. 18404 vom Jahre 1888

Beschreibung: Leim, Gelatine oder gelatinöse Substanzen, die mit Salz versetzt sind, werden zwischen zwei Geweben als Diaphragma verwendet oder es werden die Poren einer porösen Tonzelle mit dieser Substanz ausgefüllt.

161. **J. Greenwood.** Brit. Pat. Nr. 18990 vom 22 Nov. 1890

Beschreibung Siehe D. R. P. Nr. 62012 S. 31

162. **H. H. Lake (J. L. Roberts** und **T. H. Mc Graw).** Brit. Pat. Nr. 20111 vom 9 Dezember 1890.

Beschreibung Die Diaphragmenmasse besteht aus gepulvertem Anthrazit, oder gelatinöser Kieselsäure, Tonerde usw (S 153)

163. **C. Kellner.** Brit Pat. Nr. 5547 vom 31 März 1891 (S. 154).

Diaphragmamasse. Nitrierte Zellulose.

164. **E. A. Le Sueur.** Brit. Pat. Nr. 11510 vom 7 Juli 1891.

Das Diaphragma wird durch eine Schicht aus geronnenem Eiweiß gebildet, dieses Material kann auch auf eine oder auf beide Seiten eines Papierblattes oder dergl. aufgebracht werden.

Als Diaphragmen benutzt man mehrere übereinandergelegte solcher Blätter.

A. Breuer. Brit. Pat. Nr. 19775 vom 14. Nov. 1891.
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 34888 S. 135.

166. **C. A. Faure.** Brit. Pat. Nr. 16262 vom 10. Sept. 1892.
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 70727 S. 41.

167. **J. Hargreaves** und **T. Bird.** Diaphragmenelektroden, siehe S. 87.

168. **C. N. Waite.** Brit. Pat. Nr. 2586 vom 6. Februar 1893.

Leim wird mit wenig Wasser aufgelöst und mit Kaliumbichromat versetzt, dieser Mischung wird dann eine Fasermasse einverleibt, die gegen Säuren widerstandsfähig ist (?) z. B. Asbest. Man formt Blätter aus dieser Masse oder streicht sie auf Asbestpapier oder Asbestpappe und setzt sie dem Sonnenlichte aus, um sie unlöslich zu machen.

169. **E. T. Parker.** Brit. Pat. Nr. 6605 vom 29. März 1893.

Diaphragmen aus gewebten oder anders bearbeiteten Fasern von Fluorcalcium oder Kryolith.

170. **T. Craney.** Brit. Pat. Nr. 9295 vom 9 März 1893 und die folgenden Patente desselben Anmelders, siehe S. 163ff.
Pulverdiaphragmen

171. **Caldwell.** Brit. Pat. Nr. 21631 von 1893, siehe S. 167

172. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 7801 vom 19. April 1894.
Seifendiaphragmen: Siehe D. R. P. 79258 S. 130.

173. **P. Jensen.** Brit. Pat. Nr. 13377 von 1894, siehe S. 173.

174. **C. N. Waite.** Brit. Pat. Nr. 13756 von 1894, siehe S 173

175. **Kiliani, Rathenau, Suter und Elektrochem. Werke.** Brit. Pat. Nr. 15276 vom 10. August 1894.

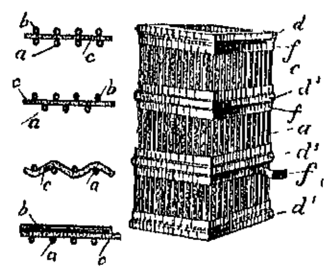


Fig. 153.

Beschreibung Siehe auch D. R. P. Nr. 78732 S. 138.

Aus Asbestpappe *c* oder dergleichen (Fig. 153) werden mit Hilfe isolierender Stäbe aus Glas usw. und mittels Bändern aus Gummi oder dergleichen nach Art der Figur Kästen oder Rahmen zusammengestellt.

176. **R. Comboul.** Brit. Pat. Nr. 9806 vom 17. Mai 1895.

Das Diaphragma wird aus zwei Blättern aus beliebiger Fasermasse hergestellt, deren Zwischenraum mit Wasser oder Salzlösung gefüllt wird, welche durch Kapillarwirkung stets ergänzt werden können.

Vgl Brit. Pat. Nr. 13377 (1894).

177. **Loiselet.** Brit. Pat. Nr. 22872 vom 31. Oktober 1898.

Zwei Diaphragmenblätter *B* aus vulkanisierter Fasermasse werden an perforierte Metallblattelektroden *C* gepreßt, die durch Schrauben a^1 an einen isolierenden Block *a* geschraubt sind. Figur 154. Das Ganze wird in die Salzlösung eingesetzt.

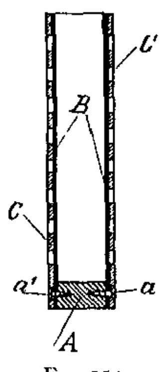


Fig 154.

178. **H. H. Dow.** Brit. Pat. Nr. 6687 vom 28. März 1899.

Beschreibung. Siehe U.S. A-Pat. Nr. 621008.

179. **A. Smith.** Brit. Pat. Nr. 16247 vom 9. August 1899.

Paracetaldehyd wird mit Methylalkohol, Karbolsäure und -öl, gemischt und eventuell mit Salzsäuregas gesättigt. Vorher kann Harz, Lack oder Gummi noch aufgelöst werden. Dieses Gemisch dient zur Imprägnierung von Asbestfaser.

180. **A. J. de Brito e Cunha.** Brit. Pat. Nr. 16801 vom September 1900, siehe S. 183.

181. **C. D. Abel (Siemens & Halske).** Brit. Pat. Nr. 13206 vom 28. Juni 1901.

Asbest, Kieselgur oder dergl. wird mit einer organischen Siliciumverbindung getränkt, die Kieselsäure an feuchter Luft abscheidet. Diese Siliciumverbindungen können in bekannter Weise durch Einwirkung von Siliciumchlorid oder -fluorid auf Äthyl- oder Methylalkohol gewonnen werden.

182. **J. Bernfeld.** Brit. Pat. Nr. 16403 vom 16. August 1901.

Asbestdiaphragmen werden aus Asbest durch Erhitzung unterhalb der Verglasungstemperatur hergestellt, um sie gegen heiße Alkalien beständig zu machen. Dies kann dadurch geschehen, daß man die Masse in geschmolzenes Aluminium eintaucht.

Die gesinterten Asbestdiaphragmen sind durchaus alkalibeständig.

183. **J. Y. Johnson (Boehringer & Söhne).** Brit. Pat. Nr. 12796 vo
4. Juni 1902.

Harte, poröse, nicht schrumpfende, nicht korrosive, wärm
beständige, keramische Massen, die sich als Diaphragmenmateri
eignen, werden aus einer Mischung gepulverten Korunds od
Aluminiumoxyd (die künstlich im Schmelzfluß dargestellt werde
mit Kaolin, Porzellanerde oder dergl. gemischt. Man nimmt a
besten zwei Teile Korundpulver und ein Teil geschlämmtes Kaoli
formt und brennt wie gewöhnlich.

Die Diaphragmen sollen sowohl alkali- als säurebeständig sei

184. **P. Steenlet.** Brit. Pat. Nr. 16988 (1903).

Animalisches, vegetabilisches oder mineralisches Fasermateri
wird mit Gelatine imprägniert, die durch Formaldehyd oder derg
widerstandsfähig gemacht wird. Die Gelatine kann auch durc
Albumin und allgemein durch alle die Stoffe vertreten werde
welche man elektrolytischen Bädern zur Glättung von metallische
Kathodenniederschlägen zusetzt.

185. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 20889 vom 29. September 1903 sieh
S. 186.

186. **Koller** und **Askenasy.** Brit. Pat. Nr. 23151 (1903).
Beschreibung: Siehe D. R. P. Nr. 162361 S. 110

187. **C. N. Riiber.** Brit. Pat. Nr. 20808 vom 15. Okt. 1904, siehe S. 18

188. **R. H. F. und A. H. Finlay.** Brit. Pat. Nr. 1716 vom 23. Jan. 190
siehe S. 189.

189. **J. L. Roberts.** Brit. Pat. Nr. 14022 vom 30. Juni 1906.

Beschreibung: Das Diaphragma wird folgendermaßen zu
sammengesetzt. Eine becherförmige Kathode wird an ihren Kant
durch starke Drähte versteift und innen mit einem Gewebe au
gelegt. Man schichtet dann eine zähflüssige, plastische Diaphragma
paste erst auf dem Boden auf, bedeckt dann diese Bodenschich
mit einem porösen kreisförmigen Blatte aus steifer poröser Mass
stellt dann einen Zylinder aus gleichem Material darauf und fül
die vertikalen Zwischenräume, die zwischen der Kathode und de
engeren porösen Zylinder frei bleiben mit der gleichen Diaphragma
masse aus. Die letztere wird aus Kohlenpulver mit Wassergla
und Ätznatron angemacht und in Kochsalzlösung gelatiniert.

Ausübung: Vorübergehend in der Roberts Chemical Company.

Diskussion: Diaphragmen der beschriebenen Zusammensetzung wurden zeitweise von den Kaliwerken Aschersleben erprobt, sie wiesen besonders hohen, mit der Zeit stark ansteigenden Widerstand auf und hatten, etwa Zementdiaphragmen gegenüber nur Nachteile.

190. **J. Billiter.** Brit.Pat. Nr. 7757 vom 16. Januar 1907, siehe D.R.P. Nr. 191234, S. 119

Elektroden.

Elektrodenkonstruktionen.

191. **Fitz-Gerald** und **Molloy.** Brit. Pat. Nr. 1376 vom Jahre 1872 siehe S. 149.

192. **J. Greenwood.** Brit. Pat. Nr. 14 239 (1888) siehe S. 151.

193. **J. Marx.** Brit. Pat. Nr. 6266 (1890) siehe S. 153.

194. **Derselbe.** Brit. Pat. Nr. 17 861 (1890).

Beschreibung: Die Elektroden bestehen aus einem Gemisch von Kohle mit geeigneter nichtleitender Substanz wie Zement usw. (ausgeschlossen sind Schwefel, Sulfide, Leim, Eiweiß, Casein) oder Kautschuk, Paraffin, Mastix usw. Sie werden durch ein Drahtnetzskelett versteift.

195. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 5547 (1891) siehe S. 154.

196. **Le Sueur.** Brit. Pat. Nr. 5983 (1891) siehe S. 155

197. **H. H. Lake (E. B. Cutten).** Brit. Pat. Nr. 88 (1892) siehe S. 157.

198. **C. A. Faure.** Brit. Pat. Nr. 16 202 (1892) siehe S. 159

199. **T. Craney.** Brit. Pat. Nr. 16 822 (1892) siehe S. 159.

200. **J. Hargreaves u. T. Bird.** Brit. Pat. Nr. 18 039 (1892) siehe S. 159.

201. **H. T. Barnett.** Brit. Pat. Nr. 757 und 758 (1893)

Beschreibung: Platinierte Kohlen oder eine andere passende Grundsubstanz mit fadenförmigen Vorsprüngen (z. B. verkohlten Fasern), die durch Gummibänder oder Steinzeugrahmenwerk vor mechanischer Beschädigung bewahrt wird.

202. **E. H. Liveing.** Brit. Pat. Nr. 3744 (1893) siehe S. 162.

203. **J. C. Richardson.** Brit. Pat. Nr. 5694 (1893): Kathoden mit Decker
siehe S. 162.

204. **F. G. Baily** u. **M. Guthrie.** Brit. Pat. Nr. 15610 (1893) siehe S. 165

205. **H. H. Lake (Union Chemical Co.).** Brit. Pat. Nr. 23436 (1893
siehe S. 167.

206. **Haddan (Blackmore).** Brit. Pat. Nr. 23913 (1893) siehe S. 168

207. **H. Guthrie.** Brit. Pat. Nr. 24276 (1893) siehe S. 169.

208. **L. A. P.** und **H. E. A. Liénard.** Brit. Pat. Nr. 6046 (1894) siehe
S. 170.

209. **H. Carmichael.** Brit. Pat. Nr. 8061 (1894) siehe S. 171, 69.

210. **L. P. Hulin.** Brit. Pat. Nr. 11587 (1894) siehe S. 173, 62.

211. **E. Hermite, E. J. Paterson, C. F. Cooper.** Brit. Pat. Nr. 10929 (1895).

Beschreibung: Platindrahtelektroden von beistehender Form Fig. 154 (*A* durchlochte Platte aus Isoliermaterial als Träger, *B* Löcher, *C* Platindraht, der durch die Löcher gezogen wird, *D*, *E*, *H* Kontaktanschluß). (Diese Elektrode war für Bleielektrolyseure bestimmt, sie kann aber mit passender Einführung auch für Kochsalzzerlegung, vorzugsweise bei vertikaler Anordnung, dienen).

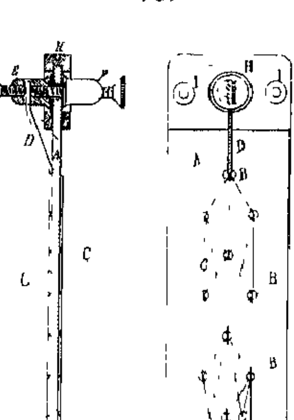


Fig. 155

212. **C. Hoepfner.** Brit. Pat. Nr. 17505 (1895)

Beschreibung: Zusammengesetzte Kohlenelektroden. Die Seele soll aus künstlicher, event. paraffinierter Kohle bestehen, auf die harte Gaskohlenstücke befestigt werden.

213. **C. Kellner.** Brit. Pat. Nr. 22207 (1895).

Beschreibung: Kupferdrahte *a* werden mit Platinfolie *b* bedeckt, die mit fahnenförmigen, vorteilhafterweise ausgezackten Ansätzen *b'* versehen sein kann (Fig. 156).

Fig. 156.

214. **W. Heraeus.** Brit. Pat. Nr. 1144 (1896). Siehe D. R. P. Nr. 88341 S. 142.

215. **A. E. Peyrusson.** Brit. Pat. Nr. 5616 (1896). Siehe D. R. P. Nr. 94296 S. 84.

216. **P. Jensen (H.** und **D. Cappelen).** Brit. Pat. Nr. 13521 (1896).

Die schon im Jahre 1872 im Brit. Pat. Nr. 1376 beschriebene Paraffinierung der Kohlen (siehe S. 140) wird hier wieder patentiert.

217. **P. Jensen (H. Störmer).** Brit. Pat. Nr. 14393 (1896).

Kohle wird mit Platinfolie umkleidet.

218. **P. E. Secrétan.** Brit. Pat. Nr. 14584 (1896).

Beschreibung: Die Kohlen werden kanneliert, um ihre wirksame Oberfläche zu vergrößern. Metallkappen werden für die Zuführung aufgeschraubt oder anderweitig aufgeschoben.

219. **C. C. Connor.** Brit. Pat Nr. 26059 (1896).

Beschreibung: Kleine Kohlenstücke sollen nach Art der Fig. 156 vereinigt werden. *b* sind Kohlenstücke, *a* Bohrungen durch dieselben, *c* trennende, event. mit Teer getränkte Asbestringe, *d* eingegossenes Blei, *h* Kupferdraht für die Zuleitung, *g* Zement. (Die Anordnung entspricht derjenigen Hargreaves-Birds, siehe II. Teil).

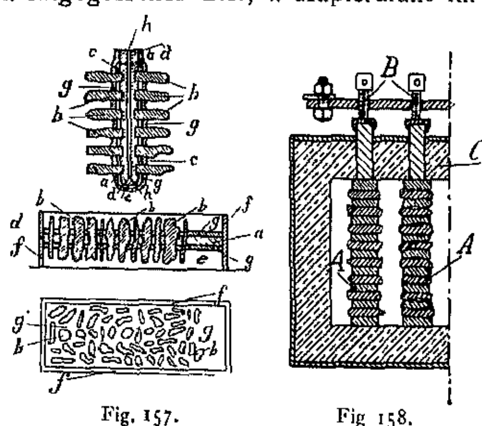


Fig. 157. Fig 158.

220. **J. Hargreaves.** Brit. Pat Nr. 25519 (1897)

Beschreibung. Die Elektroden werden aus Kohlenstücken in Art beistehender Fig. 158 zusammengesetzt. Die Fugen werden event. mit Mennige gefüllt.

221. **Bromhead (Heraeus).** Brit. Pat. Nr. 4068 (1899).

Platinsiliciumelektroden.

222. **Gen. Electrolytic Parent Co., Hargreaves** und **Stubbs.** Brit. Pat. Nr. 9631 (1899). Siehe D. R. P Nr. 114193 S. 143.

223. **H. A. Kent.** Brit. Pat. Nr. 2409 (1900).
Platiniertes Glas, Porzellan oder dergl.

224. **Lake (Moore, Allen, Ridlon** und **Quincy).** Brit. Pat. Nr. 4269 (1900).
Siehe U. S. A.-Pat. Nr. 716804.

225. **L. David.** Brit. Pat. Nr. 6244 (1900).
Elektrodenzusammenstellung nach beistehenden Figuren 158a – c.

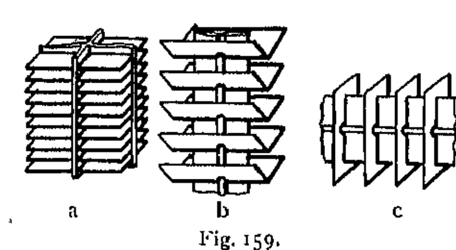


Fig. 159.

226. **H. Stubbs** u. **Kearsley.** Brit. Pat. Nr. 10204 vom 3 Mai 1902 s. D. R. P. Nr. 154653 S 143 f.

227. **J. Hargreaves.** Brit. Pat. Nr. 19368 (1902) Siehe D R. P Nr. 154653 S. 143

228. **C. Arzano.** Brit. Pat. 25354 (1902). Siehe D. R. P. Nr. 160750 S. 108.

229. **C. Kellner.** Brit. Pat Nr. 20889 (1903).
Konstruktion für doppelpolige Elektroden, siehe S 186.

230. **M. Yasuda.** Brit. Pat Nr 22460 vom 21. Jan 1905 siehe S. 189

231. **C. C. Connor** und **J. W. Stubbs.** Brit Pat Nr 22752 vom 15. Oktober 1906.

Beschreibung: Es handelt sich um eine Ausgestaltung der Elektroden nach dem Brit. Pat. Nr 9631 von 1896, Nr. 10204 von 1902 resp dem D.R.P. Nr 114103, 154653 (S 143 f). An Stelle der Kohlenstäbe *l* (Fig. 99 S. 144) sollen Metallstabe die Verbindung der Kohlenblocke *9* mit dem Kernleiter *2* herstellen. Dazu werden Vertiefungen in den Blocken *9* ausgespart, in welche die Metallstäbe hineinreichen und die dann mit einem plastischen Gemisch von Kohle und Graphitpulver mit Harz und Kohlenstoff-Tetrachlorid ausgefüllt werden.

232. **Chemische Fabrik Buckau.** Brit. Pat. Nr. 9637 vom 8 Mai 1906.

Beschreibung: Durch Tranken der Kohlen mit Platinchlorid, nachfolgendem Trocknen und Erhitzen sollen die Poren der Kohle-

elekroden durch Platin ausgefüllt werden, um die Lebensdauer der Elektroden zu erhöhen.

233. **R. H. F. Finlay.** Brit. Pat. Nr. 17492 vom 31. Juli 1907.

Beschreibung: Die Anodenplatten für die filterpressenartige Zelle (Brit. Pat. Nr. 1716 von 1906 S. 189 f.) werden derart zusammengesetzt, daß man eine Reihe paralleler Kohlenstäbe durch einen über die Enden greifenden Bleirand verbindet. Das Blei soll durch eine Schicht von Schellack, Bitumen od. dgl. geschützt werden.

234. **C. C. Connor, J. W. Stubbs** und **Electrolytic Alkali Co.** Brit. Pat. Nr. 23930 vom 9. November 1908.

Beschreibung: Die Metallbänder *2* der Anordnung der Fig. 99 S. 144 (Brit. Pat. Nr. 9631 von 1899, Nr. 10204 von 1902, D. R. P. Nr. 114193, 154653) werden durch gerade Metallstäbe ersetzt, die statt sich um die runden Kohlenstäbe eng anzulegen, an den betreffenden Stellen verbindende Querplatten oder -blöcke aus Blei tragen, welche die Verbindung mit den Stäben *1* vermitteln. Die Isolation erfolgt wie dort.

235. **Electrolytic Alkali Co., C. C. Connor** und **J. W. Stubbs.** Brit. Pat. 12709 vom 29. Mai 1909.

Beschreibung: Die Konstruktion der Elektroden entspricht im großen und ganzen derjenigen der Fig. 99 S. 144. Die Kohlenstifte *4*, über welche die Kohlenblöcke *9* geschoben werden, treten ganz durch diese Blöcke und sind an ihrem Ende derart aufgeschlitzt, daß man einen kleinen Keil eintreiben kann, welcher die Enden des Stiftes fest gegen die Blöcke spreizt. Alle Fugen werden mit Graphitkitt ausgeschmiert.

Es steht zu befürchten, daß die Kohlenstifte beim Eintreiben des Keiles rissig werden. Die zahlreichen in Patenten niedergelegten Detailabänderungen lassen vermuten, daß die Kontakte zwischen Stift und Platte bei diesen Elektrodenkonstruktionen manches zu wünschen übrig lassen.

Elektrodenmateriale.

236. **Fitzgerald** u. **Molloy.** Brit. Pat. Nr. 1376 (1872) siehe S. 149.

237. **Hoepfner.** Brit. Pat. Nr. 6736 (1884).

Depolarisierende Substanzen an der Kathode.

238. **Fitzgerald** und **Falconer.** Brit. Pat. Nr. 1246 vom 23. Jan. 1890.

Beschreibung: Anoden aus leitendem kompakten Bleisuperoxyd, sie werden als „Lithanoden" bezeichnet.

239. **Richardson** und **Holland.** Brit. Pat. Nr. 2296 vom 12. Febr. 1890 S. 152.

Kupferoxyd an der Kathode.

240. **J. Marx.** Brit. Pat. Nr. 17861 (1890).

Beschreibung. Eine Komposition von Kohle mit passendem nichtleitendem Bindemittel (mit Ausschluß von Schwefel, Sulfiden, Leim, Albumin, Casein usw.) wie Kautschuk, Paraffin, Zement, Mastix, Stearin, Kopal.

Die Elektroden können dadurch hergestellt werden, daß man die Komposition auf ein Drahtnetz spritzt oder formt, oder man bildet die Außenseiten aus Kohlenplatten, und verbindet diese in der Mitte durch ein Drahtnetz, das mit der Komposition bedeckt ist.

241. **C. Hoepfner.** Brit. Pat. Nr. 9079 (1891).

Beschreibung Anoden aus Ferrosilicium mit oder ohne Kohlengehalt Auch Eisenwolfram-, Eisenbor- und Eisenchromlegierungen

242. **T. Parker** und **A. E. Robinson.** Brit Pat. Nr 6007 (1892)

Beschreibung: Anoden aus reinem oder unreinem Phosphorchrom, welche durch Reduktion von Chromphosphaten durch Kohle in passenden Ofen hergestellt werden oder durch Einwirkung von Chromoxyd auf Calciumphosphat und Aluminium im elektrischen Ofen

243. **E. H. Liveing.** Brit Pat. Nr. 3743 (1893)

Gaskohle wird in der Hellrotglut mit Chlor vorbehandelt

244. **D. G. Fitzgerald.** Brit. Pat. Nr 9100 (1893)

Beschreibung Koharente nicht zerfallende Massen, die in der Hauptsache aus Oxyden des Bleis bestehen, werden zu Anoden geformt. Die Oxyde werden mit Alkalihydroxyd behandelt, dies wird dann in Karbonat übergefuhrt. Die Masse kann nachher noch mit Alkalisulfatlösung behandelt werden.

245. **Coehn.** Brit. Pat. Nr. 23478 (1893) siehe S. 108, 53

246. **Blackmann.** Brit. Pat. Nr. 11016 (1895), Eisenoxyd, Eisentitanoxydanoden, siehe D. R. P. Nr. 92612 S. 145.

247. **J. Heibling.** Brit. Pat. Nr. 15212 (1903), siehe D. R. P. Nr. 160967 S. 109.

248. **G. W. Johnson (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron).** Brit. Pat. Nr. 17587 (1903), siehe D. R. P. Nr. 157122 S. 145.

249. **Dieselben.** Brit. Pat. Nr. 5223 vom 4. März 1907, siehe D. R. P. Nr. 193367 S. 146.

Elektrodenanschlüsse.

250. **Fitzgerald** und **Molloy.** Brit. Pat. Nr. 1376 vom Jahre 1872 siehe S. 149.

Beschreibung: Schelle mit Schrauben unter Zwischenlage von Platinfolie.

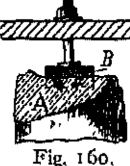


Fig. 160.

251. **J. C. Richardson.** Brit. Pat. Nr. 19053 (1892).

Beschreibung: Rohe Gaskohlenstücke A werden an ihrem Ende mit schwalbenschwanzförmigen Nuten versehen, in die man Bleistücke B einschmilzt (Fig. 160).

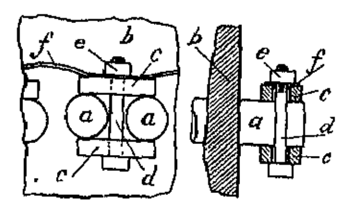


Fig. 161.

252. **H. Baker.** Brit. Pat. Nr. 7272 (1900).

Beschreibung: Zwei Kontaktplatten c werden durch einen Bolzen d mit Muttern e unter Zwischenlage eines Kupferblattes f an die Elektrodenenden gepreßt (Fig. 161).

253. **Justice (Castner Electrolytic Alkali Co.).** Brit. Pat. Nr. 10974 (1901).

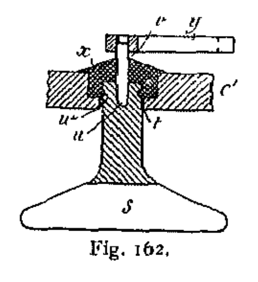
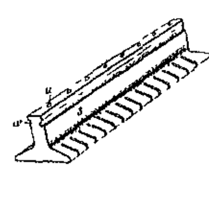


Fig. 162.


Fig. 163.

Beschreibung. Pilzförmige Kohlenanoden von der Form der Figur 162 (Querschnitt), Fig. 163 (perspektivische Ansicht). Der Unterteil s trägt Bohrungen, die das Entweichen des Chlorgases erleichtern. Die

Enden sind mit Höhlungen *u* versehen, in welche Kohlenstücke *v* (Lichtbogenkohlen) eingesetzt werden, um den Stromanschluß zu vermitteln. Die Elektroden werden durch Zement *x* im Deckel eingekittet, ihre Rillen *w* dienen zur festeren Verbindung.

254. **H. Baker** und **Castner-Kellner Alkali Co.** Brit. Pat. Nr. 14133 (1902).

Beschreibung: Das Patent Nr. 7272 (1900) wird dahin abgeändert, daß man zwischen Elektrodenkohlen *a* und metallischer Anschlußverbindung Klötze aus paraffinierten oder gewachsten Graphitstücken *b* zwischenschaltet, also unporöse metallischleitende Zwischenkörper, um Korrosionen des Metalles und Bildung von Chloridkrusten zu verhüten (Fig. 164).

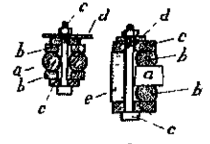


Fig. 164

255. **G. J. Atkins.** Brit. Pat. Nr. 21021 (1902).

Beschreibung: Die Kohlenelektroden werden von einer wasserdichten leitenden Schicht aus Kohlenpulver, das mit soviel nichtoxydablem Öl vermengt wird, daß es eine plastisch leitende Pulvermasse bildet, umgeben, die als Zwischenbelag zwischen Kohlenanode und der metallischen Stromzuführung dient.

256. **P. Schoop.** Brit. Pat. Nr 21709 vom 2. Oktober 1906

Beschreibung: Die Köpfe der Graphitelektroden werden durch Bänder aus Silber-, Platin- oder anderem Edelmetallblech verbunden Den Kontaktanschluß an den einzelnen Elektrodenköpfen bildet eine Schraube aus Graphit, die durch eine Bohrung in dem dünnen Metallblech tritt und denselben an den Graphitkopf festpreßt

Amerikanische Patente.

G. Kerner, Frankfurt a. M. und **J. Marx,** Ulm.

1. U. S. A.-Pat. Nr. 415644 vom 19. November 1879 (vgl. D. R. P. Nr. 46318 S. 17).

Beschreibung: Anoden- und Kathodenraum werden durch ein Diaphragma getrennt. Zur Elektrolyse gelangt eine Lösung von Kochsalz oder eines Gemisches von Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden. Der Elektrolyt kann geheizt oder gekühlt werden, die Kathodenprodukte können gefällt oder auf andere Weise getrennt werden. Das Chlor wird durch Evakuieren entfernt oder einfach abgezogen. In der Lösung (wohl im Anolyten) bilden sich steigende Mengen von Chlorat, die durch Kochsalz gefällt werden, Im Kathodenraum wird das Hydroxyd durch eingeblasene Kohlensäure in Bikarbonat verwandelt, oder man fügt kohlensaure Magnesia und Carnallit zu, um ein Doppelkarbonat zu bilden; man kann auch ein Natriumzinkkarbonat darstellen. Die Fällungen können innerhalb oder außerhalb der Zelle vorgenommen werden, die Mutterlaugen werden nachgesättigt und abermals verwendet. Katholyt und Anolyt werden in entgegengesetzter Richtung geführt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Darstellung von Karbonaten oder Bikarbonaten ist nur ein Notbehelf, es wird ein minder kostbares Produkt auf komplizierterem Wege gewonnen, um die Ausbeute etwas zu verbessern, im übrigen siehe S. 18.

Isaiah L. Roberts, Brooklyn, N. Y.

2. U. S. A.-Pat. Nr. 442334 vom 9. Dezember 1890.

Beschreibung: Es werden Anoden aus gepreßtem Kohlenpulver verwendet und mit Kohlenpulver in einem Baumwollsack(!), der durch Asbest oder Drahtnetz verstärkt werden kann(!), umgeben. Das Chlor und der überfließende Anolyt wird durch Kohlenpulver geleitet.

3. U. S. A.-Pat. Nr. 442396 vom 9. Dezember 1890.

Beschreibung: Es wird eine Zelle aus Holz verwendet, die mit Teer oder Asphalt ausgefüttert ist, der Anodenabteil wird aus Glas- oder Schieferplatten zusammengesetzt. Das Diaphragma besteht aus Asbestgewebe, das in Baumwolltücher gepackt wird(!), vor dem Einsetzen in die Zelle wird es mit Schwefelsäure oder Salzsäure behandelt(!).

4. U. S. A.-Pat. Nr. 442494 vom 9. Dezember 1890.

Beschreibung: Eine unwesentliche Abänderung des Patentes Nr. 442334.

5. U. S. A.-Pat. Nr. 522615 vom 10. Juli 1894.

Beschreibung: Als Gefäß dient ein U-förmiges Rohr, dessen Unterteil mit Salz gefüllt wird (Fig. 165) oder ein rechteckiges Gefäß mit ähnlicher Unterteilung in zwei wesentlich vertikale Räume (Figur 166), die durch eine Salztasche aus perforiertem Glas oder Steinzeug verbunden werden. Das Salz dient als Diaphragma, die Speisung erfolgt von der Mitte aus, der Anodenraum wird mit Koksstücken gefüllt, ein Kohlenstift dient als Zuführung. Eisenblech bildet die Kathode. Die Zirkulation erfolgt von der Mitte nach beiden Seiten.

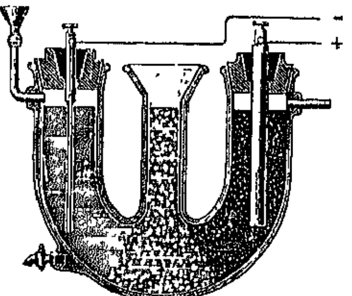


Fig. 165.

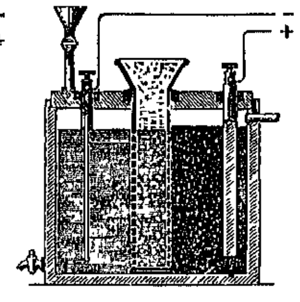


Fig. 166.

6. U. S. A.-Pat. Nr. 522616 vom 10. Juli 1894.

Beschreibung: Eine Kohlenanode, welche röhrenförmig gestaltet sein kann, reicht in einen porösen Tonzylinder, dieser wird in Sand oder Anthrazitpulver eingebettet, das seinerseits von einem Korb aus Drahtnetz mit Asbestbekleidung aufgenommen wird. Der Korb mit Inhalt wird in ein eisernes Kathodenfaß eingeführt, von welchem er durch einen Glasring isoliert ist.

7. U. S. A.-Pat. Nr. 522618 vom 10. Juli 1894 entspricht dem vorhergehenden und unterscheidet sich nur durch die Abfassung der Patentansprüche.

r. 522617 entspricht gleichfalls den vorhergehen-
ine Ableitung aus dem Anodenraum vorgesehen,
reinigungen abzuführen.

9. U. S. A.-Pat. Nr. 522614 vom Jahre 1894.

Beschreibung: Anthrazitkohlenpulver oder feinpulvriges nicht leitendes Material wird mit alkalischer Wasserglaslösung zu einem steifen Brei angerührt und derart in einen, mit Drahtnetz umgebenen Sack aus Kanevas gepreßt, daß letzterer in gewünschter Dicke gleichmäßig damit ausgefüttert wird.

Das so hergestellte Gefäß wird mit Kohlenklein beschickt in welches man einen Kohlenstab als Anodenzuführung und einen siebartig durchlochten Zylinder mit Deckel und Wasserverschluß als Salztopf packt, als Kathode dient ein mit Salz gefüllter Topf.

Während der Elektrolyse wird gelatinöse Kieselsäure aus dem Wasserglas freigemacht und bildet mit dem beigemengten Pulver ein gelatinöses Diaphragma.

10. U. S. A.-Pat. Nr. 741592.

Aus Glaswolle gewebte, mit gelatinöser Masse imprägnierte Diaphragmen.

11. U. S. A.-Pat. Nr. 807640 vom 19. Dezember 1906 (angem. 1895)

Beschreibung: Die in äquivalenten Mengen auftretenden Gase H_2 und Cl_2 werden getrennt abgeführt und zu HCl verbrannt.

12 U. S. A.-Pat. Nr. 831474 vom 18. September 1906 (angem 1904).

Beschreibung: Ein Drahtnetz wird über zwei Ringe gespannt und bildet so ein becherförmiges Gefäß, das innen mit einem Gewebe bekleidet wird Man breitet eine gelatinöse Masse auf dem Boden in gewünschter Dicke aus und bedeckt sie mit einer Scheibe aus Asbest, welche mit Magnesiumsilikatlösung imprägniert ist Auf diese Scheibe stellt man einen Zylinder aus gleicher Masse, der einen kleineren Durchmesser besitzt wie Ring und Drahtnetz, und füllt den Zwischenraum zwischen beiden mit gelatinöser Masse. Innen werden Anoden eingesetzt, das äußere Drahtnetz dient als Kathode und das Ganze wird mit einem Mantel umgeben.

Ausübung: Das Verfahren Roberts' wurde in der Roberts-Chemical Co. ausgeübt, insbesondere sind es die letzten vier Patente, welche dort Anwendung fanden. Näheres siehe im II. Teil. Das Verfahren ist durchaus rückständig und ist neuerdings gegen das Billiter-Verfahren I vertauscht worden.

E. A. Le Sueur, Ottawa.

13. U. S. A.-Pat. Nr. 450103 vom 7. April 1891; vgl. D. R. P. Nr. 60755 S. 24.

Beschreibung: Es werden viele Glocken in einem gemeinsamen Gefäße angeordnet, ihre Konstruktion wurde im D. R. P. Nr. 60755 bereits auf S. 24 ff. beschrieben, die Anoden füllen den Glockenquerschnitt fast vollständig aus.

14. U. S. A.-Pat. Nr. 450104 vom 7. April 1891 entspricht gleichfalls dem genannten D. R. P., es wird eine Vorrichtung beschrieben, die den Strom beim Schadhaftwerden der Diaphragmen automatisch unterbricht.

15. U. S. A.-Pat. Nr. 468880 vom 16. Februar 1892.

Es wird der Überlauf aus dem Anodenraum beschrieben, der dazu dient den Flüssigkeitsstand anzuzeigen.

16. U. S. A.-Pat Nr. 514681 vom 13. Februar 1894.

Beschreibung: Die Anode wird von einem Ring mit Gewinde getragen, durch dessen Drehung sie gesenkt werden kann. Entsprechend der Neigung der Zelle sind die Schraubengänge derart geführt, daß sich die Anode beim Senken stets parallel zu sich selbst verschiebt.

17. U. S. A.-Pat. Nr. 518040 vom 10 April 1894.

Als Diaphragma dient ein Rahmen aus Stein, dessen Seitenflächen mit Blättern aus Asbestpapier bespannt sind. Sein Hohlraum wird mit Salzlösung gefüllt, die durch ein Steigrohr unter etwas höheren hydrostatischen Druck gestellt wird, oder mit einer Lösung von höherem spezifischem Gewichte. Der Eintritt der Anodenlösung in den Diaphragmenrahmen soll dadurch verhindert werden. Der Diaphragmenrahmen schließt die Anodenglocken unten ab und wird fest gegen die Ränder geklemmt. Die Kathode liegt unten an. Die ganze Speiselösung kann durch den Diaphragmenrahmen in die Zelle eingeführt werden.

18. U. S. A.-Pat. Nr. 518786 vom 24. April 1894.

Beschreibung: Die vorbezeichneten Diaphragmarahmen sollen an der Anodenseite mit Asbestblatt bespannt oder mit einer porösen Tonplatte abgeschlossen werden, auf der Kathodenseite sollen sie durch ein Pergamentblatt und durch Bichromat gegerbte Gelatine oder durch ein dickes Gewebe bekleidet werden. Der Zwischen-

raum zwischen der Doppelfläche kann noch durch eine weitere Lage Asbestblatt unterteilt werden.

19. U. S. A.-Pat. Nr. 583330 vom 25. April 1897.

Dem Anolyten wird etwas Salzsäure zugeführt (siehe Brit. Pat. Nr. 15050 [1891] S. 155).

20. U. S. A.-Pat. Nr. 723398 vom 24. März 1903.

Beschreibung: Der Anmeldung ist beistehende Fig. 167 beigeheftet, auf derselben wird die horizontale Anordnung verlassen. Der Deckel *10* des Anodenraumes *16* ist durch Flüssigkeitsverschluß *11* abgedichtet. Die Speiselösung fließt durch *13* zu, der Chlor entweicht bei *12*. Die Kathode stützt sich gegen einen Rahmen *8* (aus Schiefer oder dergl.) und wird innen von einem Diaphragma *2* bedeckt. Das Niveau wird im Kathodenraum *17* etwas niederer gehalten wie im Anodenraum. In den Kathodenraum wird ständig Wasser eingeleitet, das gleichzeitig zur Kühlung dient.

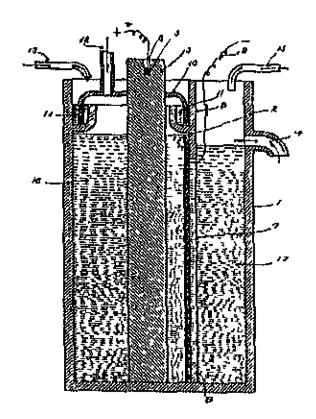


Fig. 167.

Konstruktion und Arbeitsweise dieser letzten Beschreibung sind entschieden als ein Rückschritt anzusehen.

Ausübung: Von den vorgenannten Patenten scheinen nur die U. S. A.-Pat. Nr. 450103, 450104, 468880, 514681, 583330 Anwendung gefunden zu haben. Näheres hierüber siehe im II Teil.

Diskussion der Patente: Die ursprünglichen Diaphragmen aus Pergament mit Albuminschicht waren wegen ihrer geringen Lebensdauer von ca. 3 Tagen kaum verwendbar, weil ihre stete Erneuerung zu kostspielig ist. Die automatische Stromunterbrechung nach Patent Nr. 450104 wurde überflüssig als man haltbarere Diaphragmen verwandte. Der Versuch, das Kathodenprodukt nach den Patenten Nr. 518040 und 518786 durch eine Zwischenschicht vom Anodenraum fernzuhalten, dürfte mißlungen sein. Diesem Gedanken begegnen wir in mehreren Patentschriften. Es ist nicht zu verhindern, daß Alkali durch elektrische Überführung in die Zwischenschicht und von da in den Anodenraum gelangt, erschwert wird dies allerdings dadurch, daß die Speiselösung im Gegenstrom geführt wird. Viel zweckmäßiger wäre es aber, sie vom Anodenraum durch das Diaphragma nach dem Kathodenraum zu führen,

statt sie vom Diaphragmenrahmen aus nach beiden Seiten dringen zu lassen.

Wenn man von diesen Einzelheiten absieht, muß die vereinfachte Konstruktion, die zur Anwendung gelangte, als zweckmäßig und für die damalige Zeit als fortschrittlich bezeichnet werden.

E. B. Cutten, Newyork.

21. U. S. A.-Pat. Nr. 480491 vom 9. August 1892; vgl. D. R. P. Nr. 69461 S. 39.

Beschreibung: Ein eisernes Gefäß dient als Kathodenraum, nahe dem Boden wird eine starke Glasplatte angeordnet, auf die ein Kohlenklotz zu liegen kommt, in welchen vertikale Kohlenstifte eingeschraubt werden, die als Anoden dienen. Sie werden von einer Glasglocke umschlossen, in der sich das Chlor ansammelt, um daraus abgesaugt zu werden. In ähnlicher Weise sammelt sich der Wasserstoff in einer Glocke aus Eisenblech an, welche ringförmig um die Anodenglocke angeordnet ist und den Zwischenraum zwischen dieser und der Badwandung ausfüllt. Auf die Glasplatte wird festes Salz bis zum oberen Ende der Anoden geschichtet. Die Speiselösung fließt durch eine Bohrung des Kohlenklotzes und durch Zweigleitungen aufwärts zwischen je zwei Anodenstiften. Die Alkalilösung wird durch einen Bodenstutzen abgeführt.

22. U. S. A.-Pat. Nr. 491700 vom 14. Februar 1893.

Beschreibung: Statt der Glasglocke umschließt ein poröses Gefäß, das oben und unten glasiert sein kann, die Anoden.

23. U. S. A.-Pat. Nr. 505805 vom 3. Oktober 1893.

Beschreibung: Die Zelle ist kaum geändert, die Speisung und die Alkalientnahme erfolgt aber automatisch. Nach dem

24. U. S. A.-Pat. Nr. 510900 vom 19. Dezember 1893

sollen auch die Kathoden durch eine Reihe vertikaler Kohlenstäbe gebildet werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Konstruktion scheint keine glückliche zu sein, die Strombahnen werden durch die beschriebene Anordnung derart eingeschnürt, daß der innere Widerstand der Zelle äußerst hoch sein muß. Die Beschickung des Anodenraumes mit festem Salz ist nützlich, aber im Betriebe schwer durchzuführen, die Speisung durch konzentrierte Salzlösung, die in den Anodenraum ein-

fließt, ist rationell. Siehe auch D. R. P. Nr. 69461 S. 39 und Diskussion daselbst.

Thomas Craney, Bay City, Mich.

25. U.S.A.-Pat. Nr. 487996 vom 13. Dezember 1892.
26. „ „ 488708 vom 27. Dezember 1892.
27. „ „ 496863 vom 9. Mai 1893.
28. „ „ 496864 „
29. „ „ 496865 „
30. „ „ 498768 vom 6. Juni 1893.
31. „ „ 498769 „
32. „ „ 498770 „
33. „ „ 498771 „
34. „ „ 504774 vom 12. September 1893.
35. „ „ 507886 vom 31. Oktober 1893.
36. „ „ 520257 vom 22. Mai 1894.
37. „ „ 534033 vom 12. Februar 1895.
38. „ „ 549186 vom 5. November 1895.
39. „ „ 552895 vom Jahre 1895.
40. „ „ 552955 vom 14 Januar 1896.

Siehe die Deutschen und Britischen Patente desselben Autors.

H. Blackmann, Newyork.

41. U.S A.-Pat. Nr 489990 vom 25. Oktober 1892; vgl. D. R. P. Nr. 69087 S. 38.

Beschreibung: Der Erfinder sucht von der Änderung des spezifischen Gewichtes, welche die Lösungen bei der Elektrolyse erfahren, Vorteil zu ziehen, der Katholyt, dessen spezifisches Gewicht zunimmt, soll durch Zentrifugieren vom spezifisch leichteren Anolyten getrennt werden. Die Elektroden sollen dazu in einer mit Isoliermaterial ausgefütterten Eisentrommel ringförmig und konzentrisch angeordnet werden und zwar die Anoden näher zur Achse, wie die Kathoden, dazwischen ein Diaphragma. Die Salzlösung soll neutral zugeführt werden, die Kathodenlauge und die Gase werden getrennt abgeführt. Die Zelle soll auf einer gemeinsamen Achse mit der Dynamo aufmontiert werden können.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die originelle Idee ist technisch kaum ausführbar, das Zentrifugieren ist aber auch überflüssig, weil die spezifischen Gewichte des Katholyten und Anolyten verschieden genug sind, um eine Trennung durch bloße Schichtung zu ermöglichen.

42. U.S.A.-Pat. Nr. 541146 vom 18. Juni 1895.

Beschreibung: Die Salzlösung wird nachgesättigt, gekühlt und wieder in die Zelle geführt.

J. Greenwood, London.

43. U.S.A.-Pat. Nr. 489067 vom 10. Januar 1893.

44. „ „ 514318 vom 13. Februar 1894; vgl. D.R.P. Nr. 62912 S. 31.

Charles Waite, Newton, Mass.

45. U.S.A.-Pat. Nr. 501121 vom 18. Juli 1893.

Beschreibung: Die Salzlösung wird zur Entfernung von SO_4-Ionen mit löslichem Bariumsalz (vorzugsweise $BaCl_2$) versetzt.

J. Ch. Richardson, London.

46. U.S.A.-Pat. Nr. 501628 vom 18. Juli 1893; vgl. Brit. Pat. Nr. 10701 (1891) S. 155.

47. U.S.A.-Pat. Nr. 508241 vom 17. November 1893.

Beschreibung: Der Zellenraum wird durch enge Glocken unterteilt, deren Wände an ihrem unteren Rande nach außen gebogen sind. Die Glocken bleiben oben offen und nehmen einen horizontalen Rost aus Kupferstreifen auf, der die Kathoden bildet. In den Glockenwänden sind Bleipflöcke eingelassen, die als Stromzuführungen für eine Reihe horizontaler Kohlenstäbe dienen, welche zwischen den Glocken angeordnet sind und die Anoden bilden.

Ausübung: unbekannt.

H. Blackmore.

48. U.S.A.-Pat. Nr. 508804 vom 14. November 1893.

Beschreibung: Die Zelle besteht aus drei rechteckigen, ungefähr gleichgroßen längeren Trogen, deren mittlerer die Speiselösung aufnimmt, während die zwei Außengefäße als Anoden- resp. Kathodengefäße dienen. Geneigte, perforierte Platten dienen dabei als Elektroden. Die Elektrodenräume werden mit Wasser beschickt und durch breite Heber mit der Mittelzelle verbunden.

Die Heber tragen eine Saugleitung an ihrer Krümmung, ihre Öffnung kann an einem Ende durch ein Ventil beliebig geregelt werden.

49. U. S. A.-Pat. Nr. 510834 vom 12. Dezember 1893.

Beschreibung: Die Unterteilung erfolgt hier durch zwei vertikale Diaphragmen. Die Salzlösung fließt auf einer Seite der Mittelzelle ein, Überschüsse fließen auf der gegenüberliegenden Seite aus. Die beiden Seitenabteilungen dienen wie früher als Anoden- und Kathodenräume, nehmen ähnliche Elektroden auf und werden wieder mit Wasser beschickt. Damit ja kein Salz in die Elektrodenräume dringt, wird das Niveau in den Seitenabteilungen höher gehalten.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: erübrigt sich von selbst.

Antoine J. Chalandre, Paris.

50. U. S. A.-Pat. Nr. 511682 vom 26. Dezember 1893; vgl. D. R. P. Nr. 73964 S. 45.

Chalandre, Colas und **Gérard**, Paris.

51. U. S. A.-Pat. Nr. 647217 vom 10. April 1900; vgl. D. R. P. Nr. 116411 S. 94.

Automatische Salzsäurebildung und Einführung in den Anolyten.

52. U. S. A. Pat. Nr. 665953; vgl. auch Le Sueur U. S. A.-Pat. Nr. 583330 S. 222.

Beschreibung: 5—40% HCl vom Äquivalent der gleichzeitig erzeugten NaOH fließen in den Anolyten.

E. Andreoli, London.

53. U. S. A.-Pat. Nr. 512266 vom 9. Januar 1894.

Beschreibung: Die Besonderheit der Anordnung liegt in der Zusammensetzung der Elektroden. Die Kathode wird durch ein rechteckiges Eisengefäß gebildet, das durch einen Draht, dessen Widerstand berechnet oder nach Bedarf variiert wird, mit einem rechteckigen Korb aus poröser Kohle oder aus zwei oder mehreren Lagen feinen Drahtnetzes mit Kohlenklein verbunden ist. Die Anoden bestehen aus Kohle oder einem Korb von Platindrahtnetz mit oder ohne Kohlenklein.

Ausübung: unbekannt.

54. U.S.A.-Pat. Nr. 525732 vom 11. September 1894.

Beschreibung: Es werden Diaphragmen verwendet, die aus Bimssteinpulver und Asbest oder Infusorienerde zusammengesetzt sind, die Anoden sollen aus Eisen-(?), Bleisuperoxyd, Platin oder Retortengraphit bestehen. Die Zelle wird durch Diaphragmen in mehrere Unterabteilungen geteilt, die der Elektrolyt der Reihe nach durchfließt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Außer der höchst unzweckmäßigen Zusammensetzung der Diaphragmen und der Kathoden weist das Patent nichts Neues auf. Es ist höchst schädlich den Elektrolyten durch mehrere Zellen fließen zu lassen.

Henry Carmichael, Malden.

55. U.S.A.-Pat. Nr. 518710 vom 24. April 1894; vgl. D.R.P. Nr. 87676 S. 69.

56. U.S.A.-Pat Nr. 637851 vom 21. November 1899 Automatische Speisevorrichtung, vgl. D.R.P. Nr. 112818 S. 90.

Michael H. Wilson, Brooklyn

57. U.S.A.-Pat. Nr. 556038 vom 10. März 1896.

Beschreibung: Die Verbindung zwischen den Zellen soll durch Wasserströme vermittelt werden, welche die Pole bespülen, und zwar kann die Flüssigkeit entweder frei herabfallen oder durch gelochte Glasrohre, die nach dem Zellenboden wie nach der Decke der Zelle offen bleiben.

Ausübung unbekannt.

Diskussion Der angestrebte Zweck bleibt völlig unverstandlich.

Jules Meyrueis, Paris.

58 U.S.A.-Pat. Nr. 560518 vom 19 Mai 1896.

Beschreibung: Die Erfindung hat keine besondere Konstruktion der Zellen im Auge, sondern sie betrifft die Behandlungsart des Kathodenproduktes Diaphragmenzellen mit vertikalen Diaphragmen werden stufenförmig aufgestellt, der Anolyt wird mit Salzsäure angesäuert und durchfließt die Anodenabteilungen der Reihe nach, der Katholyt wird in ahnlicher Art durch alle Kathodenräume geführt und dann in einen Kocher abgeleitet, in welchem er mit Bleiglätte zusammengebracht wird Durch Einleiten von Kohlensäure wird Bleiweiß ausgefallt. Die Lauge wird weiter karbonisiert,

man läßt Bikarbonat auskristallisieren und führt die Mutterlauge wieder den Kathodenräumen zu.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der angestrebte Zweck kann auf billigere Art erreicht werden.

James Mercer, Rumford Falls, Me.

59. U.S.A.-Pat. Nr. 564311 vom 21. Juli 1896.

Beschreibung: Die Anodenkammern bestehen aus Steinzeug, sie sind in ihrer unteren Hälfte in vertikaler Richtung streifenförmig aufgeschlitzt, Asbestpapier wird als Diaphragma von außen angelegt und durch eine Drahtnetzkathode angedrückt.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Im Wesen bildet diese Anordnung eine Wiederholung der Konstruktion von Diaphragmenkästen (siehe etwa Brit. Pat. Nr. 15276 [1894] S. 188).

Elbridge Baker, Winchester, Mass.

60. U.S.A.-Pat. Nr. 579250 vom 23. März 1897.

Beschreibung: Den Kernpunkt der Erfindung bildet die Zusammensetzung des Diaphragmas. Dasselbe soll aus einem Gemisch von Zement und Sand bestehen, aber gerade nur so viel Zement enthalten als unbedingt erforderlich ist, damit die Masse abbindet. So soll man widerstandsfähige poröse Diaphragmen erhalten. Die Anordnung weist im übrigen wenig Bemerkenswertes auf. Die Elektrolysiertröge werden mit Zement und Sand ausgefüttert und durch die vertikal angeordneten Diaphragmen abgeteilt, das Anodenraum wird mit festem Salz beschickt, der Kathodenraum mit Salzlösung. Die Anoden bestehen aus Retortenkohlenstücken, die durch geschmolzenes Blei mit einem durchlaufenden Kupferdraht verbunden und dann verkittet werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Zusammensetzung des Diaphragmas, die Speisung des Anodenraums durch festes Salz usw. erinnert unwillkürlich an das Verfahren Griesheim-Elektrons, das aber dem hier besprochenen wesentlich überlegen ist. Haltbare Elektroden lassen sich auf die beschriebene Art nicht herstellen, weil die Metallseele unter allen Umständen korrodiert wird.

J. Hargreaves.

61. U.S.A.-Pat. Nr. 571591 vom 17. November 1896.

J. Hargreaves und **T. Bird.**

62. U.S.A.-Pat. Nr. 596157 vom 28. Dezember 1897.

63. „ „ 652846 vom 3. Juli 1900.

64. „ „ 655333 vom 7. Aug. 1900.

Siehe die Britischen und Deutschen Patente.

Spilker.

65. U.S.A.-Pat Nr. 583513 vom Jahre 1897.

Beschreibung Zur Herstellung von Diaphragmen für die Alkalichloridelektrolyse wird Kalk auf elektroendosmotischem Wege auf ein Pergamentblatt niedergeschlagen, indem man ein solches Blatt als Trennungswand benützt und den Anodenraum mit Chlorkaliumlauge füllt, die etwa 2% Chlorcalcium enthält, während man den Kathodenraum mit Ätzkalilauge beschickt. Beim Stromdurchgang scheidet sich auf der Pergamentwand in der Anodenzelle eine vorwiegend aus Kalk bestehende Schicht ab, welche gebranntem Ton ähnlich ist, sie wird bei der Chloralkalielektrolyse nicht angegriffen.

L. P. Hulin, Modane.

66. U.S.A.-Pat Nr. 586236 vom 13 Juli 1897; vgl. D R P. Nr 81893 S. 62.

W. S. Romme, New Rochelle, N Y.

67. U S A.-Pat. 606081 vom 5 Juli 1898.

Beschreibung Auf einem durchlochten Metallbleche 2, z B Zink (l), Figur 168, das an den negativen Pol geschlossen ist, wird eine Schicht feuchten Kochsalzes ausgebreitet, horizontale Kohlenstäbe 5, welche mit dem positiven Pole verbunden sind, werden in die Salzschicht eingebettet. Während der Elektrolyse läßt man so viel Wasser zufließen, daß das Salz feucht bleibt und daß das Alkali von der Kathode gespült wird. Ein Rost aus dreikantigen Stäben *10*, die rotieren, soll von oben ständig Salz zuführen. Das Chlor soll in der Zelle selbst durch Kalk absorbiert werden können, der in

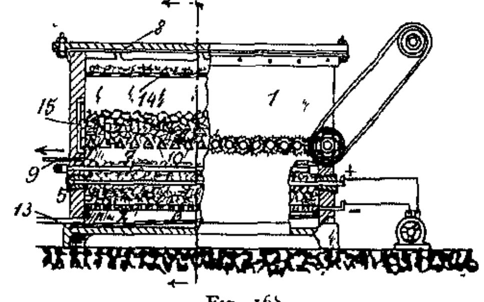


Fig 168.

ten Körben *H* in den oberen Teil des Anodenraumes ...t wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Das Verfahren ist kaum ausführbar, Salzschichten werden unterwaschen, es bilden sich Hohlräume und oben harte Krusten, welche von den Anoden in ihrer ursprünglichen Stellung festgehalten werden würden. Um frisches Salz nachzuliefern, müßte man also die ganze Anordnung erst zerstören. Der erhoffte Vorteil ist übrigens ein ganz illusorischer. Der Vorschlag, Zink als Kathodenmaterial zu verwenden und den Chlorkalk im Anodenraum herzustellen, zeigt, daß der Anmelder kaum größere Experimente angestellt hat.

G. B. Baldo, Triest.

68. U.S.A.-Pat. Nr. 612009 vom 11. Oktober 1898.

Beschreibung: Zur Elektrolyse soll Seewasser gelangen in Zellen, die mit zwei konzentrischen Diaphragmen ausgerüstet sind. Das äußere Diaphragma besteht aus einem Rahmenwerk aus Steinzeug, welches mit Leinengewebe und Asbest bespannt und von einer Drahtnetzkathode umgeben wird. Das innere Diaphragma ist ähnlich zusammengesetzt und nimmt die Anodenkohlen auf. Die Diaphragmen sind unten geschlossen und werden in einem weiteren Gefäß konzentrisch angeordnet. Das äußere Gefäß wird mit Wasser beschickt, der Zwischenraum zwischen den Diaphragmen und der Anodenraum aber mit Seewasser. Im äußeren Gefäß bildet sich Ätznatron, das abgezogen wird, im Anodenraum wird Schwefelsäure aus den Sulfaten in Freiheit gesetzt. Die Anodenlösung soll fraktioniert destilliert werden, die ersten Dreiviertel des Destillates sollen verloren gegeben werden, der Rückstand enthält die Chloride und die freigesetzte Schwefelsäure und soll zur Salzgewinnung geglüht werden. Versetzt man die Anodenlösung mit verdünnter Schwefelsäure, so soll man Schwefelsäure und Chlor als Anodenprodukte gewinnen können. Im Zwischenraum zwischen beiden Diaphragmen sollen die verunreinigenden Calcium- und Magnesiumsalze in Form von Hydroxyden ausfallen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Bei der Kochsalzelektrolyse spielt der Preis des Rohmateriales neben dem Preise der Kraft nur eine sekundäre Rolle, es ist daher ganz sinnlos das Ergebnis der Elektolyse, wie es hier geschieht, zum mindesten völlig in Frage zu stellen, um etwas an Salz zu sparen, und auf umständlicherem Wege billigeres Produkt

zu gewinnen. Daß man mit höheren Spannungen und mit schlechten Ausbeuten zu rechnen hat, wenn man verdünnte Lösungen elektrolysiert ist einleuchtend (vgl. S. 4); wenn nun die verdünnten Chloridlösungen noch dazu so unrein sind, wie dies bei Meerwasser der Fall ist, so kommen sie ohne vorhergehende Reinigung und Konzentrierung für elektrolytische Zwecke gar nicht in Frage (vgl. D. R. P. Nr. 87735 S. 78).

Herbert H. Dow, Midland (Michigan).

69. U. S. A.-Pat. Nr. 621907 vom 28. März 1899. Elektrolytische Zelle.

Beschreibung: Bei der Elektrolyse werden Doppelzellen verwendet, deren Konstruktion auf nachstehenden Fig. 169 und 170 versinnlicht wird.

Lange stabförmige Kohlenelektroden E werden durch den Deckel geführt und in denselben bei D gut eingedichtet, zwei gleichfalls in die Deckel eingedichtete Röhren F dienen zur Gasabfuhr.

Die Doppelzelle wird von außen mit Salzlösung gefüllt, diese fließt sowohl in die innere, wie in die

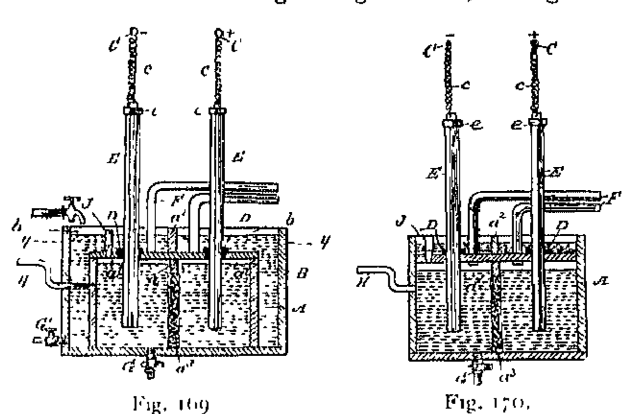


Fig. 169 Fig. 170.

äußere Zelle. Die innere Zelle füllt man nicht vollständig an, sondern sperrt den Zufluß durch Einschieben des Stopfens J ab, ehe die Lösung den Deckel erreicht, man gewinnt dadurch einen Raum a', in welchem sich die Gase sammeln können

Die innere Zelle wird durch ein Diaphragma a_3 unterteilt, auf das Diaphragma wird eine undurchlässige Trennungswand a gesetzt, welche eine Vermischung der anodisch und kathodisch gebildeten Gase ausschließt. Lösung kann durch H und G ein- bzw. ausfließen, das äußere Gefäß kann durch G' entleert werden.

Bevor man den Strom einschaltet, setzt man noch die undurchlässige Trennungswand a_2 ein, diese teilt die äußere Zelle in zwei vollständig abgetrennte Räume, eine Elektrolyse geht deshalb ausschließlich in der inneren Zelle vor sich. Die Füllung der äußeren

Zelle dient lediglich dazu, den Apparat völlig gasdicht zu halten und etwaige Undichtigkeiten sofort (durch Niveauverschiebung) anzuzeigen. Gasverluste werden dadurch ausgeschlossen und es wird die Gewinnung luftfreien Chlors (beim Absaugen desselben aus den Zellen) ermöglicht.

Eine Abänderung der Konstruktion wird durch Fig. 162 versinnlicht, die äußere Zelle fällt hier fort, die Dichtungsflüssigkeit wird nur auf den Zellendeckel geschichtet und abermals durch eine Scheidewand in zwei völlig abgetrennte Teile geteilt.

Die Kohlenelektroden können auch von unten durch den Boden der Zelle eingeführt werden, die zuerst beschriebenen Konstruktionen sollen aber den Vorteil bieten, daß die Kohlen besser geschützt werden. Kraft ihrer Porosität ziehen sie nämlich Lösung ein. Befindet sich oberhalb der Zelle ungebrauchte Chloridlösung, so soll sie zuerst in die Kapillaren vordringen, in der Kohle soll sie aber weniger Schaden anrichten wie Anolyt oder Katholyt, welche korrodierend wirken und die Anschlußkappen aufzehren.

Um sie an die Stromschienen anzuschließen erhalten die Anoden Metallkappen; diese stellt man her, indem man die Kohlenenden zuerst elektrolytisch verkupfert, dann durch Eintauchen in Lötsalz, endlich in geschmolzenes Lötmetall verzinnt.

Die Herstellung solcher Anschlüsse ist relativ kostspielig, jeder Kontaktkopf muß beim Auswechseln einer Anode erneuert werden Um die Erneuerung weniger häufig vornehmen zu müssen, werden Anoden verwendet, welche mehrmals so lang sind wie nötig und diese werden in dem Maße, in welchem sie sich abnützen, von oben nachgeschoben, um dies zu ermöglichen, sind sie mit biegsamen (etwa spiralförmig gewundenen) Anschlußdrahten *e* versehen.

Ausübung: Das Verfahren soll in etwas abgeänderter Form in der Dow-Chemical Co. ausgeübt werden.

Diskussion: Die in der Beschreibung erwähnte allfällige Einführung der Elektroden von unten ist aus konstruktiven Gründen und wegen der schwierigen Abdichtung unratsam. Der Vorteil, den der Erfinder sich davon verspricht, daß die Kohlen bei ihrer Einführung durch den Deckel zuerst durch unveränderte Salzlösung gehen, ist ein illusorischer Nicht der Anolyt als solcher ist es so sehr, der die Korrosion der Kohlen und die Verschlechterung oder Verzehrung der Kontakte verursacht, sondern hauptsächlich der elektrolytische Prozeß, der an und in den Elektroden vor sich geht (vgl. hierzu Brit. Pat Nr. 7272 [1900] u. Nr. 14 133 [1902] S. 196). Da ist es denn auch gleichgültig, ob Anolyt oder Salzlösung hinaufgezogen wird, wenn die Lösung den Kontaktkopf erreicht, wird

elektrolytisch Chlor abgeschieden, welches die Metallkappe mit einer Chloridschicht überzieht, die einen Übergangswiderstand bildet. Das Chlorid gelangt auch nicht allein durch Wirkung der Kapillarkräfte dahin, sondern auch durch elektrische Überführung, in dem Kohlenstab hat ja ein Potentialabfall seinen Sitz. Um den Kontakt gut zu erhalten, genügt es daher auch nicht, von vornherein durch elektrolytische Verkupferung für enge Berührung zu sorgen, es dürfen sich auch keine schlechtleitenden Chloridkrusten bilden. Je länger man dieselben Metallköpfe verwendet, desto größer werden die Übergangswiderstände. Da die Verwendung langer Elektrodenschäfte mit Spannungsverlusten verbunden ist, kann sie nicht vorteilhaft erscheinen. Auch das Nachschieben der Elektroden dürfte nicht so leicht (ohne die Zellen zu öffnen) gehen, die Elektroden werden ja nicht von unten nach oben aufgezehrt (wie etwa beim Kohlenlichtbogen), sondern hauptsächlich von der Seite, schließlich bleibt eine dünne Seele, die meist abgebrochen werden mußte, ehe man nachschieben kann.

Herbert H. Dow, Midland, Michigan

70. U. S. A.-Pat. Nr. 621 908 vom 28. März 1899. Poröse Diaphragmen für elektrolytische Zellen und ihre Herstellungsart.

Beschreibung: „Die beistehende Fig. 171 und die folgende Beschreibung verdeutlichen eine Ausführungsart des Prinzipes meiner Erfindung bis ins Detail, die mitgeteilte Ausführungsart bildet nur eine der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten des Prinzipes meiner Erfindung.



Fig. 171.

Die Zeichnung versinnlicht einen vertikalen Querschnitt der Zelle, die nach meiner Erfindung benutzt wird, sie zeigt die Elektroden darin in Form von Erhöhungen.

Obzwar meine Erfindung in elektrolytischen Zellen mit verschiedenen Lösungen verwendbar ist, habe ich die Verwendung für die Elektrolyse von Kochsalzlösung oder Meerwasser zur Darstellung von Ätznatron und Chlor oder von Chlorcalciumlösung zur Darstellung von Chlor und Ätzkalk in erster Linie angestrebt.

Der Apparat besteht aus einer elektrolytischen Zelle von passender Form und Größe mit einer Anode B vorzugsweise aus Kohle und einer Kathode C gleichfalls aus Kohle. Die Kohlen sind in zweckmäßiger Weise durch Gummipackungen isoliert, die Gase können durch a aus der Zelle geführt werden.

Meine Methode das Chlor zu gewinnen besteht darin, ein Diaphragma in der elektrolytischen Zelle durch chemische und elektrolytische Wirkung zu bilden, welches aus zwei Schichten verschiedener Zusammensetzung besteht, von denen jede befähigt ist, die Diffusion des Produkts der einen, näherliegenden Elektrode zu verzögern und das Produkt der anderen Elektrode, die im anderen Abteil gegenübersteht, durch chemische Wirkung zu zerstören, während die Lösung der Elektrolyse unterliegt.

Meine Methode, Chlor und Ätznatron aus gewöhnlicher Salzlösung, die Kochsalz, Chlorcalcium, Chlormagnesium gelöst enthält, zu gewinnen, ist die folgende: In der Nachbarschaft der Anode wird etwas Eisen F in den Elektrolyten eingeführt. Die ersten Wirkungen des Stromdurchganges durch den Elektrolyten bestehen darin, freies Chlor in Anodennähe und Natrium, Calcium oder Magnesium in Kathodennähe abzuscheiden. Letzteres tritt mit dem Wasser in Reaktion und bildet in Kathodennähe Natrium-, Calcium- und Magnesiumhydroxyd, $Na + H_2O = NaOH + H$. Ein Teil des Chlors an der Anode verbindet sich mit Eisen zu Eisenchlorid ($3\,Cl + Fe = FeCl_3$) Natrium-, Calcium-, Magnesiumhydroxyd und Eisenchlorid diffundieren nach der Mitte der Zelle und treffen sich zwischen den Elektroden. Beim Zusammentreffen wird das Eisen als Eisenhydroxyd gefällt, das einen Teil des Diaphragmas bildet

$$3\,NaOH + FeCl_3 = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$
$$3\,Ca(OH)_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CaCl_2$$
$$3\,Mg(OH)_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,MgCl_2.$$

Calcium- und Magnesiumhydroxyd werden aus Chlorcalcium und Chlormagnesium durch Natriumhydroxyd gefällt.

$$2\,NaOH + CaCl_2 = Ca(OH)_2 + 2\,NaCl$$
$$2\,NaOH + MgCl_2 = Mg(OH)_2 + 2\,NaCl.$$

Das Diaphragma beginnt sich zu bilden und sich aus diesen Niederschlägen aufzubauen, es besteht aus Hydroxyden von Eisen, Calcium und Magnesium. Das Chlor, welches zur Kathode diffundiert, wird im Diaphragma von den Hydraten des Calciums und Magnesiums unter Bildung von Hypochloriten des Calciums und Magnesiums abgefangen, einer Verunreinigung der Kathodenlösung

durch Chlor wird dadurch vorgebeugt. Diese Hypochlorite, deren Formeln nicht sicher bekannt sind, zersetzen sich sehr rasch, wahrscheinlich unter Freisetzung von Chlor und Sauerstoff. Im Betriebe wird die Gegenwart dieser Hypochlorite nicht festgestellt. Das Eisenhydrat ist, soweit Chlor in Frage kommt, reaktionsträge und wird nicht verändert, so daß sich das Calcium- und Magnesiumhydrat durch Wirkung des Chlors auf der Anodenseite eventuell fast völlig löst, Eisenhydrat bleibt daselbst zurück, während die Kathodenseite hauptsächlich aus Calcium- und Magnesiumhydraten besteht. Das Eisenhydroxyd verhindert, daß das Chlor der Anodenabteilung von den Teilen des Diaphragmas verzehrt wird, mit welchen es sich verbinden kann. Die Poren des Diaphragmas enthalten Chloride des Eisens, Calciums und Magnesiums, beim Eintritt in das Diaphragma wird das Ätznatron durch diese Chloride verbraucht, ehe es den Anolyten verunreinigen kann.

$$3\,NaOH + FeCl_3 = Fe(OH)_3 + 3\,NaCl$$
$$3\,Ca(OH)_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,CaCl_2$$
$$3\,Mg(OH)_2 + 2\,FeCl_3 = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,MgCl_2$$

So werden die Produkte der Elektrolyse tatsächlich verhindert durchzutreten und die Lösung des anderen Abteils zu verunreinigen. Die Bildungsgeschwindigkeit der Niederschläge und des Diaphragmas ist um so größer, je schneller die Diffusion vor sich geht, wird ein Teil des Diaphragmas beschädigt, so wächst die Diffusion an der beschädigten Stelle und eine schnellere Niederschlagsbildung flickt die Bruchstelle. Man beobachtet sogar, daß das Diaphragma an Dicke zunimmt. Obzwar ein oder mehrere Blätter eines porösen Materials, wie Papier, Stoff, Asbest oder dergl., als Kern eingesetzt werden können, auf dem sich die zwei wichtigsten Schichten niederschlagen, hat es sich in der Praxis weder als notwendig, noch als vorteilhaft erwiesen. Das Diaphragma bildet sich vielmehr bereits ohne solchen Kern an der rechten Stelle. Die physikalischen Eigenschaften, welche die gemischten Hydroxyde als Diaphragmensubstanz bei solcher Entstehungsweise besitzen, sind solche, daß sie eine kohärente Masse bilden, welche in sich genügenden Halt besitzt, dem elektrischen Strome bei seinem Durchgange nur einen sehr kleinen Widerstand entgegensetzt, einen sehr großen Diffusionswiderstand hingegen für die Produkte der Elektrolyse und den Elektrolyten.

Statt das Eisenchlorid in der Zelle durch Einwirkung des Chlors auf metallisches Eisen zu bilden, kann man dem Anolyten in Anodennähe eine Lösung eines löslichen Eisensalzes wie Eisensulfat zusetzen.

ß entsprechende Lösungen der Alkalien
einschließlich des Magnesiums, in ana-
Erfolge verwendet werden können.
...sgeführten, können andere Anwendungs-
.iner Erfindung verwendet werden, auch kann
...echanismus abgeändert werden, wenn man die
et, die durch jeden der folgenden Patentansprüche
len.

uche: 1. In einem Diaphragma die Kombination von
n, deren eine auf der Kathodenseite von chemischen
... gebildet wird, die freies Halogen chemisch binden; wäh-
ndere Schicht auf der Anodenseite von einer anderen che-
Substanz gebildet wird, die durch freies Halogen nicht ver-
...t wird, sondern sich mit jedem löslichen Alkali, das von der
Kathodenseite her diffundiert, verbindet, im Wesen wie beschrieben.

2. In einem Diaphragma die Kombination zweier Schichten, deren eine auf der Anodenseite von einer amorphen chemischen Substanz gebildet wird, die nicht von freiem Halogen verzehrt wird und einen Stoff enthält, mit dem sich jedes lösliche Alkali, das von der Kathodenseite her diffundiert, schnell chemisch verbindet, während die Schicht auf der Kathodenseite befähigt ist, sich wie beschrieben mit Halogenen zu verbinden.

3. In einem Diaphragma die Kombination einer Schicht auf der Anodenseite, die aus einer Substanz besteht, die von Halogenen nicht verändert wird (inert to halogens) und einen Stoff enthält, der befähigt, ist sich schnell mit Alkali chemisch zu verbinden, so daß jedes Alkali, das vom Kathodenraum her diffundiert, völlig zerstört wird, und einer Schicht auf der Kathodenseite, die aus einer andern chemischen Substanz besteht, die gegen Alkalien widerstandsfähig ist (inert to alkaline substances) und befähigt ist sich leicht mit Halogenen zu verbinden, wie beschrieben

4. In einem Diaphragma die Kombination einer Schicht an der Kathodenseite, die gegen Alkalien gänzlich widerstandsfähig ist, mit einer Schicht an der Anodenseite, die aus einer andern chemischen Substanz besteht und einen Stoff enthält, der befähigt ist, sich leicht mit Alkalien chemisch zu verbinden, indem dadurch das Eindringen von Alkali in den Anodenraum, wie beschrieben, gänzlich verhindert wird.

5. In einem Diaphragma die Kombination einer Schicht an der Anodenseite, die aus einer gegen Chlor widerstandsfähigen Substanz besteht und einen Stoff enthält, der befähigt ist, sich mit

Ätznatron leicht zu verbinden, indem das Produkt einer solchen Verbindung die Anodenseite des Diaphragmas bildet, und einer Schicht auf der Kathodenseite, die aus einer andern Substanz besteht, die gegen Natriumhydrat gänzlich widerstandsfähig ist und sich, wie beschrieben wurde, leicht mit Halogenen verbindet.

6. Ein Diaphragma, das auf der Anodenseite aus Metallhydrat oder -oxyd besteht, welches verschieden ist von demjenigen, welches auf der Kathodenseite verwendet wird und das Halogenen widersteht, und an der Kathodenseite von Erdalkalihydraten, wie beschrieben wurde.

7. In einem Diaphragma die Kombination einer Substanz auf der Kathodenseite, die befähigt ist, sich mit Halogenen chemisch zu verbinden, und einer Schicht auf der Anodenseite, die aus einem gegen Halogen widerstandsfähigen Metallhydroxyd oder -oxyd besteht, wie beschrieben wurde.

8. Ein Diaphragma aus Eisenhydroxyd oder -oxyd an der Anodenseite und anderen Hydraten an der Kathodenseite, welch letztere befähigt sind, sich mit Chlor zu verbinden, wie beschrieben wurde.

9. Ein Diaphragma, das an der Anodenseite aus einem Metallhydrat gebildet ist, welches befähigt ist von Calciumhydrat gefällt zu werden und das an der Kathodenseite von Erdalkalihydraten gebildet ist, wie beschrieben wurde.

10. Ein Diaphragma aus Eisenhydrat oder -oxyd an der Anodenseite und aus Erdalkalihydraten an der Kathodenseite, wie beschrieben

11. Ein Diaphragma aus Eisenhydrat an der Anodenseite, Calcium- und Magnesiumhydraten an der Kathodenseite

12 Die neue Methode ein poröses Diaphragma in elektrolytischen Zellen zu bilden, welche darin besteht, Hydrate langsam zu fällen, die sich leicht mit Halogenen verbinden, indem man lösliches Alkali (das bei der Elektrolyse entsteht) auf ein lösliches Erdalkalisalz einwirken läßt und der darauf folgenden Fällung eines andern gegen Halogen widerstandsfähigen Metallhydrats und zwar teilweise durch das erstgefällte Erdalkalihydrat, indem die Methode mit Lösungen solcher Zusammensetzung ausgeführt wird, daß sich ein zusammenhängendes Diaphragma bildet, wie beschrieben wurde.

Es folgen noch vier fast gleichlautende Patentansprüche.

Ausübung In der Dow-Chemical Co.

Dow.

71. U. S. A.-Pat. Nr. 718437, 718438.

Beschreibung Zur Herstellung von Kohlenelektroden läßt man Kohlenklein durch erhitzte Dämpfe von Teerkohlenwasserstoffen

hindurchfallen. Dabei kondensiert sich auf den Oberflächen eine gewisse, für das spätere Zusammenkitten eben hinreichende Menge Bindemittel. Man kann auch Kohlenstückchen mit einer wäßrigen Teeremulsion imprägnieren. Man schließt so einen Überschuß an Bindemittel aus und gewinnt durch Pressen dichte und feste Elektroden.

G. H. Pond, Ashburnham (Mass.).

72. U. S. A.-Pat. Nr. 637410 vom 21. November 1899.

Beschreibung: Der Zwischenraum zwischen zwei vertikalen Elektroden wird mit festem Salz gefüllt. Zwei Bänder führen durch Kapillarwirkung (wie Dochte) den Elektroden gesättigte Lösung desselben Salzes zu. Die Salzlösung soll sich infolge Kapillarwirkung an der Oberfläche der Elektroden in dünner Schicht ausbreiten. Der Erfinder hofft die Diffusion dadurch wesentlich verringern zu können. Die Anodenräume sollen direkt an die Chlorkalkkammer angebaut werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Der Anmelder denkt wie viele Vorgänger nur an die Diffusion nicht auch an elektrische Überführung und verrät im übrigen viel Optimismus.

W. Barnes, Lynn (Mass.).

73. U. S. A.-Pat. Nr. 641820 vom 23. Januar 1900
Vgl. Brit. Pat. Nr. 1457 (1900) S. 181, D. R. P. Nr. 130040 S. 97

G. N. Vis, Schweizerhalle (Schweiz).

74. U. S. A.-Pat. Nr. 642023 vom 23. Januar 1900.
Vgl. Brit. Pat. Nr. 1543 (1900) S. 181.

R. Moritz, Lille (Frankreich).

75. U. S. A.-Pat. Nr. 653933 vom 17. Juli 1900
Vgl. D. R. P. Nr. 114391 vom 20. Juli 1899 S. 93.

E. D. Chaplin und **H. G. Halloran.**

76. U. S. A.-Pat. Nr. 665064 vom 1. Januar 1901.

Beschreibung: Auf den Boden eines Holzgefäßes (?!) wird ein seichter Trog K (Fig. 172), der als Kathode dient, angeordnet und mit einem Diaphragma aus Baumwolle(!) oder Asbestgewebe bedeckt, das über die Kanten gespannt wird. In einzelnen Glocken, die in die Zelle herabhängen und die mittels eines umgreifenden Holz-

randes, das ein sehr durchlässiges Filter aus Baumwoll- oder Asbesttuch anklemmt, sind ringförmige Anoden aus Kohle oder Bleisuperoxyd (?!) angeordnet. In jeder Glocke hängt ein poröser oben trichterförmiger Salztopf *T* zur Nachsättigung der Lösung und zur Speisung mit frischer Lösung. Die Kathodenlauge fließt zwischen

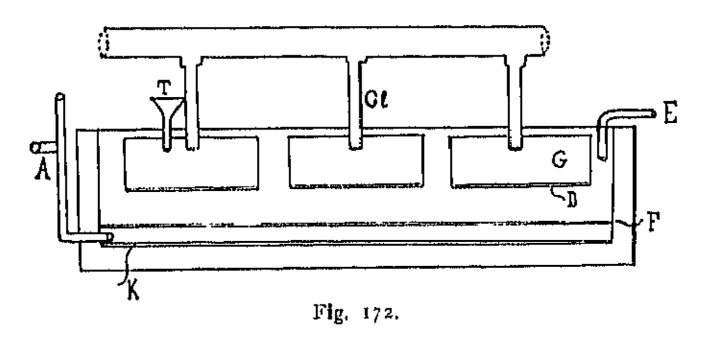


Fig. 172.

Filterplatte und Kathode bei *a* kontinuierlich ab, während durch *E* stets so viel Wasser zugeführt wird, daß das Niveau konstant bleibt. Die Filterplatte dient hier dazu, die gegen die Kathode gerichtete Strömung auf den ganzen Querschnitt der Flüssigkeit gleichmäßig zu verteilen.

77. U. S. A.-Pat. Nr. 695033 vom 11. März 1902.

Beschreibung: Das Diaphragma *C* (Fig. 173) bildet eine Trommel und teilt in ähnlicher Weise wie oben den Anodenraum *A*

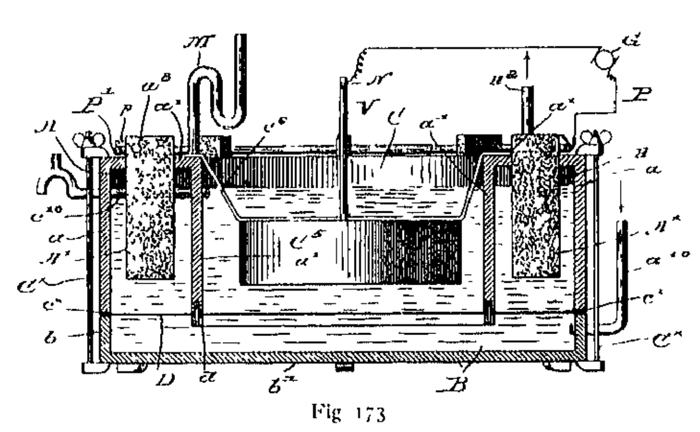


Fig 173

vom Kathodenraum *C 5*. Die Speisung soll durch die Trommel (zwischen den zwei Diaphragmenblättern) erfolgen.

Ausübung: unbekannt

D. N. Hathorne und **H. E. Hobson**, Rumford Falls (Maine).

78. U. S. A.-Pat. Nr. 666 221 vom 15. Januar 1901.

Beschreibung: Kathoden und Anoden werden gefäßförmig ausgebildet und einander, durch ein Diaphragma getrennt, auf geringe Distanz gegenübergestellt. Dies bildet eigentlich die ganze Besonderheit. Ein Diaphragma *D* aus Asbest (Fig. 174) bildet das Anodengefäß. Es wird von der Kathode *K* getragen, die selbst die Form eines Gefäßes besitzt und die aus durchlochtem Bleche hergestellt ist. Konzentrisch zum Diaphragma und in möglichster Nähe davon sind die Anoden *A* angeordnet und bilden einen geschlitzten Zylinder (Schlitze *S*). Alle diese Teile besitzen einen halbkugelförmigen Boden. Durch *O* wird frisches Salz zugeführt. Die Teile des Diaphragmas, welche aus der Flüssigkeit ragen, tragen einen widerstandsfähigen Anstrich. Kathodengefäß und Anodengefäß sind unten mit Ablaßstutzen versehen. Das Chlor entwickelt sich an der Außenseite der Anoden, gelangt durch die Spalten *S* nach *J* und entweicht durch *E*. Die Kathodenlauge wird periodisch abgelassen und durch Wasser ersetzt.

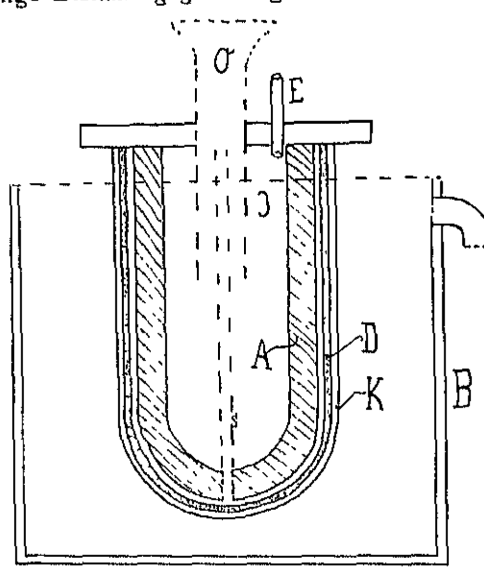


Fig. 174.

Ausübung: unbekannt.

A. Merry und **J. H. Noble**, Liverpool

79. U. S. A.-Pat. Nr. 675 749 vom 4. Juni 1901.
vgl. Brit. Pat. Nr. 2372 (1900) S. 182.

W. Gintl.

80. U. S. A.-Pat. Nr. 690 141 vom 31. Dezember 1901 (Verfahren).

81 „ „ 690 365 „ (Apparat).

Aussiger-Glockenverfahren vgl. D. R. P. Nr. 141 187 S. 98.

Allen und **Moore.**

82. U. S. A.-Pat. Nr. 680191 vom 6. August 1901.

Beschreibung. Ein Gefäß aus Ton oder aus Eisen, das dann innen mit Porzellan, Ton, Graphit oder mit Chlorsubstitutionsprodukten von Kohlenwasserstoffen ausgekleidet ist, bildet das Anodengefäß. Unten wird es durch ein Diaphragma aus Asbestpapier oder -gewebe abgeschlossen und ruht mit demselben auf einer schwammigen Eisenkathode auf, die durch mehrere Lagen Eisendraht, Eisendrahtnetz, Eisendrehstücke oder dergl. gebildet wird und selbst auf einem Eisendrahtgitter aufruht.

Die Anoden bestehen aus Kohle oder Graphit, der Zufluß erfolgt oberhalb der Anoden, der Elektrolyt fließt kontinuierlich durch das Diaphragma und die Kathoden.

Ausübung: Die Zelle scheint nur in der Ausführungsform der folgenden zwei Patentbeschreibungen (703289 und 716804) Anwendung gefunden zu haben.

Frank McDonald, Rumford Falls (Maine).

83. U. S. A.-Pat. Nr. 697157 vom 8. April 1902. Elektrolytischer Apparat.

Beschreibung: „Diese Erfindung betrifft neue nützliche Verbesserungen elektrolytischer Apparate für die Elektrolyse von Metallsalzen, die vollständige Trennung der Produkte der Elektrolyse bildet dabei das Hauptaugenmerk.

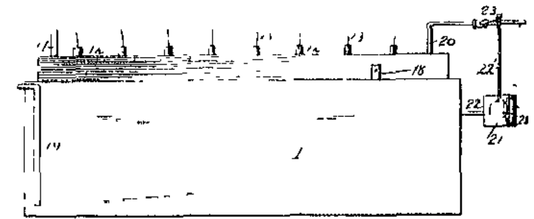


Fig. 175

In den beistehenden Figuren versinnlicht Fig. 175 eine Seitenansicht der von mir erfundenen Zelle, Fig. 176 stellt einen Grundriß derselben dar, Fig. 177 einen vertikalen Längsschnitt durch die Anodenkammer, Fig. 178 einen vertikalen Langsschnitt durch eine der Kathodenkammern, Fig. 179 ist ein Querschnitt durch den Apparat, Fig. 180 zeigt die Details einer der Elektroden.

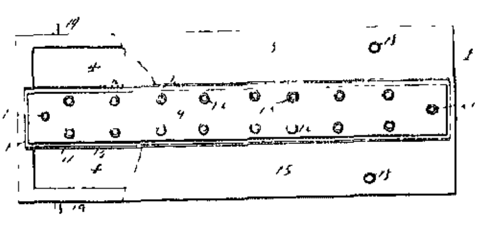


Fig. 176

chreibung meiner Erfindung will ich die Konstruk-
halten, welche für die Elektrolyse von Kochsalz-

.. den beistehenden Abbildungen stellt Fig. 175 ff. den
tischen Trog dar, der vorzugsweise einen länglichen recht-
... Trog aus Eisen vorstellt, der aber auch andere Form besitzen und aus anderem passenden Material bestehen kann. Durchbrochene Platten *2* aus Eisen oder anderem Matall sind im Troge in der Längsrichtung angeordnet, sie sind an passenden Orten im Troge befestigt und teilen deren Innenraum in einen Anodenraum *3* und in Kathodenräume *4*. Eine beliebige Anzahl solcher Platten kann, entsprechend der anzuordnenden Anzahl Anoden- und Kathodenkammern, benutzt werden.

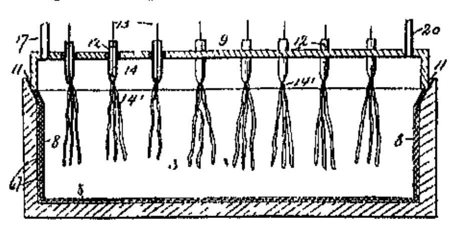


Fig. 177.

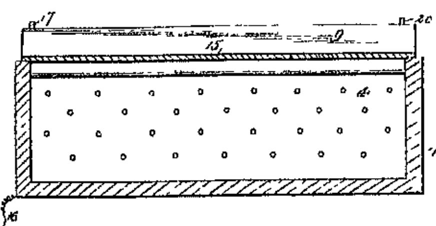


Fig. 178.

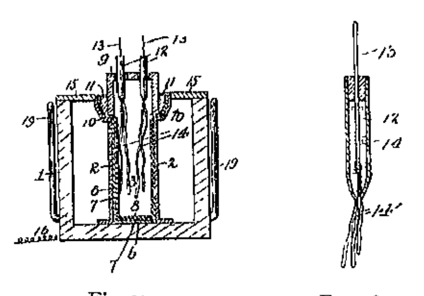


Fig. 179. Fig. 180.

Die Innenseite jeder Platte *2* ist mit einer Lage Asbesttuch *6* und einer Lage *7* aus Asbestpapier bezogen, die Zwischenräume zwischen diesen Lagen und dem Zellenboden oder den Stirnwanden des Troges sind mit einer Lage *8* von Zement bedeckt, welche das Asbesttuch und Asbestpapier in seiner Lage festhält und den Metalltrog vor dem Angriff des Anolyten schützt. Die Innenseiten der Stirnwände des Troges treten, zur Aufnahme von Zement und der Deckel *9* der Anodenräume, an den Stellen etwas zurück, an welchen die Anodenkammern angeordnet sind. Die Deckel der Anodenkammern sind zwischen die Oberkanten *10* der Kathodenbleche *2* eingepaßt, welch letztere entsprechend gebogen sind, um auch eine Lage von Kitt oder Zement *11*

aufzunehmen, welche um den ganzen Rand des Deckels greift und einen hermetischen Verschluß ermöglicht. Der Deckel *9* kann aus Glas, Porzellan oder jedem andern geeigneten säurefesten Stoff hergestellt sein. Die Lagen *6* und *7* aus Asbesttuch und -papier bilden die Diaphragmen zwischen Anoden- und Kathodenraum.

Die Oberseite des Deckels *9* trägt Öffnungen für den Durchgang der Elektroden. Jede derselben besteht aus einem Rohr oder einer Schale *12*, aus Glas oder einem andern geeigneten Isoliermaterial, das luftdicht in die Deckelöffnung eingedichtet ist.

Die positiven Drähte *13* sind in diese Schalen oder Rohre eingepaßt, sie stehen mit Quecksilber *14* in Kontakt, der eingegossen ist und ferner in elektrischer Verbindung mit dünnen Drähten oder Bändern *14'* aus Platinfolie, die wie Fäden oder Streifen eingeschmolzen sind. Diese Streifen reichen nahe den Diaphragmen ein Stück in den Trog hinab und ermöglichen eine bessere und gleichmäßigere Stromverteilung im Anodenraum, als man bei Verwendung von Platindraht erzielen kann. Verwendet man einen Trog von 5 Fuß Länge bei einem Fuß Breite und Tiefe, so ist es vorteilhaft diese Streifen etwa 10 Zoll lang und 2 Zoll breit zu gestalten, aber diese Verhältnisse können nach Wunsch innerhalb gewisser Maße variiert werden. Jede Kathodenkammer ist durch eine säurefeste Decke *15* abgeschlossen, die negativen Poldrahte *16* sind mit dem Troge *1* verbunden.

17 stellt ein Rohr für den Chlorabzug dar, das durch die Decke *9* reicht und *18* sind Rohre fur den Wasserstoff.

19 stellen Überlaufheber für den Laugeabfluß vor. Diese Heberrohre sind ellenbogenförmig gebogen und derart angeordnet, daß sie den Abfluß der Lauge vom Boden des Kathodenraumes herbeiführen, ohne daß Wasserstoffgas mit entweichen kann.

Die Salzlösung wird der Anodenkammer von geeigneter Speisequelle durch die Rohre *20* zugeführt, ihre Zuflußmenge wird durch eine automatische Speisevorrichtung reguliert, welche aus einem Gefaß *21* besteht, das durch ein Rohr *22* mit der Anodenkammer derart verbunden ist, daß das Flussigkeitsniveau in diesem Gefaße stets gleich hoch steht wie in der Anodenkammer. Das Gefaß *21* enthält einen Schwimmer *23* und ist durch eine Stange *22* mit einer Ventilklappe im Rohr *20* verbunden, so daß das Steigen und Fallen des Niveaus in der Anodenkammer den Zufluß frischer Lösung selbsttätig regelt.

Zur Aufnahme des Betriebes werden die Abteilungen mit Salzlosung gefüllt, dann werden sie an den Strom geschlossen. Als

elektronegatives Element geht das Chlor zum positiven Pol und erscheint in der Anodenkammer, während das elektropositive Natrium zum negativen Pol in der Kathodenkammer wandert, wo es nach:

$$Na + H_2O = NaOH + H$$

mit dem Wasser Ätznatron bildet.

Patentansprüche: 1. In einem elektrolytischen Apparat die Kombination eines metallischen Troges, ausgedehnter durchbrochener Metallblätter, die mit dem Troge in elektrischer Verbindung stehen und welche den Trog zur Bildung von Anoden- und Kathodenräumen unterteilen, des Überzuges dieser Blätter mit Asbestdiaphragmen, einer Lage säurefesten Kitts, welcher die innere Oberfläche des Bodens und der Stirnwände zwischen den Diaphragmen bedeckt, eines Deckels der den Anodenraum hermetisch abschließt, die positiven Elektroden durch den Deckel in den Anodenraum eingeführt und die negativen Stromverbindungen zu der Platte und dem Troge, wie beschrieben.

2. In einem elektrolytischen Apparate die Kombination eines Troges, in dessen Stirnwänden Ausnehmungen an den oberen Kanten vorgesehen sind, weiter perforierter Platten, welche den Trog unterteilen, um Anoden- und Kathodenräume zu bilden und deren Oberkanten nach auswärts gebogen sind, um Auflageflächen mit den Ausnehmungen der Stirnwände zu bilden, von Asbestdiaphragmen, welche die durchbrochenen Platten bedecken, eines Deckels für den Anodenraum, der von den angeführten Platten getragen wird und der auf der Auflagefläche ruht, die durch die seitlichen Ausbuchtungen der Platten und die Ausnehmungen der Stirnwände des Troges gebildet wird, einer Kittfüllung, welche den Deckel hermetisch abschließt, der durch den Deckel geführten positiven Elektroden, der negativen Verbindungen zum Trog und der Platte und eines Deckels, welcher den Kathodenraum bedeckt, wie beschrieben.

3. In einem elektrolytischen Apparate die Kombination eines Troges, weiter perforierter Platten, welche den Innenraum des Troges in Anoden- und Kathodenkammern trennt, der Ausnehmungen der Stirnwände des Troges am oberen Rande, der Biegung der Oberkanten der Platten nach außen zur Bildung einer Auflagefläche, von Asbestdiaphragmen, welche die perforierten Platten bedecken, eines Deckels, der den Anodenraum dicht abschließt und auf den genannten Platten und der genannten Auflagefläche ruht, von Dichtungsmaterial, das rundum um den Deckel eingeführt ist und die Fugen zwischen dem Deckel, die Platten und die Stirnwände des Troges hermetisch schließt, der Einführung der positiven

Elektroden durch den Deckel, der negativen Stromverbindungen zur Platte und dem Troge, eines zweiten Deckels, der den Kathodenraum schließt, einer Lage säurefesten Kitts (Zement), der dem Boden und die Stirnwände des Troges und den Raum zwischen den (unteren) Kanten der Asbestdiaphragmen bedeckt, Chlor- und Wasserstoffabführungen, die mit der Anoden- resp. der Kathodenkammer in Verbindung stehen, von Überlaufhebern, die mit der Kathodenkammer verbunden sind, einer Speiseleitung, die mit dem Anodenraum in Verbindung steht, einem gleichfalls mit dieser Kammer verbundenen Peilstock zur Indikation des Flüssigkeitsniveaus, einer Ventilklappe in der Speiseleitung, eines Gefäßes, das mit der Anodenkammer in Verbindung steht und eines Schwimmers, der in demselben Gefäße angeordnet mit der Ventilklappe in Verbindung steht, wie beschrieben.

Ausübung und Diskussion: siehe II. Teil.

84. U. S. A.-Pat. Nr. 715684 vom 9. Dezember 1902.

Die oben skizzierte Platinelektrode wird im Detail patentiert. (Die industriell verwendeten Zellen McDonalds sind mit Graphitanoden ausgerüstet.)

85. U. S. A.-Pat. Nr. 814864 vom 13. März 1906.

Beschreibung: Ein Schwimmerventil regelt je nach der Niveauhöhe der Lauge in der Zelle die Schnelligkeit des Zu- und Abflusses. Das Chlorgas wird durch eine Reihe von Absorptionstürmen aus Zement gesaugt, es tritt in diese Türme unten ein, strömt oben aus, streicht von da durch den zweiten Turm, in den es gleichfalls unten eintritt usf. Von oben wird Kalkmilch durch die Türme herabgespritzt, sie sammelt sich unten in einer, allen Türmen gemeinsamen, großen und flachen Pfanne, wird wieder hinaufgepumpt usf.

Hugh Kelsea Moore, Lynn (Mass.)

86. U. S. A.-Pat. Nr. 703289 vom 24. Juni 1902.

Beschreibung: „Die Erfindung betrifft einen Prozeß zur Darstellung von Alkalihydroxyden, bei welchem eine Diaphragmenzelle verwendet wird, durch deren halbdurchlässige Wände die Lösung durchdringt und der Gravitation folgend von der Kathode abfließt, ohne außerhalb der Kathoden mit wässerigen Lösungen in Berührung zu kommen. In solchen Zellen hat man infolge verschiedenartiger Verunreinigungen des Kochsalzes, wie z. B. durch Chloride, Chlorate und Sulfate des Magnesiums und Calciums, in geringerem Grade

durch Eisenoxyd, Kieselsäure und organische Substanzen mit Schwierigkeiten zu kämpfen gehabt. Die fremden Chloride werden kathodisch in Hydroxyde verwandelt, wenn sie die Kathode berühren und werden an der Außenseite des Diaphragmas und auf der Kathode niedergeschlagen.[1] Diese Erdalkalihydroxyde, Chlorate oder Sulfate verstopfen Diaphragma und Kathodenöffnungen, verhindern den freien Durchtritt der Lösung und erhöhen den Zellenwiderstand. Die Niederschläge, die sich auf der Kathode absetzen, verkleinern ihre wirksame Oberfläche, und die Polarisation, welche dies hervorruft, ist für das Ergebnis der Elektrolyse sehr schädlich. Die Erwärmung durch Joulesche Wärme wirkt dahin, das Hydroxyd auf der Außenseite der Kathode zu trocknen, und dies wird durch die Aufwärtsbewegung des entweichenden Wasserstoffs befördert, welche dahin führt, daß nachgezogene Luft in nächster Nähe der Kathode emporstreicht und die Verdunstung befördert, dabei wird das Hydroxyd in Karbonat übergeführt und relativ dicke Karbonatkrusten bilden sich an der Kathode. Diese Karbonatschicht nimmt gegen das Diaphragma hin an Dicke zu, befördert wird dies noch durch die Erhitzung, und die Produktion der Zelle wird dadurch nach und nach so verringert, daß man das Diaphragma erneuern und die Kathode von den Krusten reinigen muß.

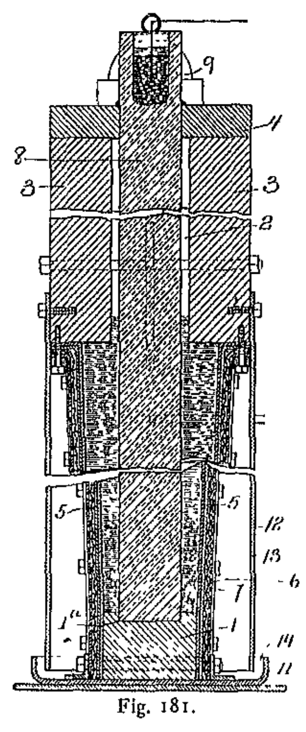


Fig. 181.

Ich habe gefunden, daß der Niederschlag von Hydraten der verunreinigenden Substanzen wie Calcium und Magnesium beseitigt werden kann, wenn man den Zutritt von Luft zur Kathode ausschließt und die Verdunstung hierdurch verzögert. Ich erreiche dies, indem ich die Kathode in eine Atmosphäre von Wasserstoff (der an der Kathode entsteht) hülle, so daß die Luft nicht bis an

---

1) In Wirklichkeit fallen die unlöslichen Hydrate dort aus, wo die Lösung mit Hydroxyljonen in Berührung tritt, also viel früher noch als bis sie zur Kathode dringt, zum größten Teil also schon an der Innenseite des Diaphragmas.

die Kathode dringen kann, um die Verdunstung doch zu befördern oder Karbonate zu bilden.

Fig. 181 führt den Schnitt durch eine Zelle vor, mit der mein Prozeß ausgeführt werden kann, auch eine automatische Sperrvorrichtung wird auf derselben ersichtlich gemacht. Die Zelle besteht aus einem Gefäß mit dem Boden *1*, den Wänden *2* und langen Schwellen oder Balken *3*, welche die Wände an ihrem oberen Rande verbinden. Die Zelle wird oben durch den Deckel *4* abgeschlossen. Die einzelnen Teile werden vorzugsweise aus Schiefer oder aus einem andern widerstandsfähigen Material hergestellt und werden in passender Weise verbunden, der Deckel wird an Ort und Stelle eingekittet. Die Anordnung der Längsbarren *3* läßt den unteren Teil der seitlichen Zellenwände offen. Ich schließe diese durch ein Diaphragma *5*, das sich mit Vorliebe aus einer oder mehreren Lagen Asbestpapier bilde, durch welche der Elektrolyt rasch durchdringen kann. An der Außenseite des Diaphragmas und in unmittelbarer Berührung werden die Kathoden angeordnet. Jede Kathode besteht aus einer Schicht *6* aus Drahtgewebe und einer durchlocherten Platte *7* aus Eisen oder anderem geeigneten Metall Diaphragma und Kathoden werden in passender Weise befestigt, sie begrenzen den Raum, welcher die Anodenkammer bildet. Das Drahtgewebe und die durchbrochene Metallplatte bilden eine schwammige Kathode, welche befähigt ist durch Kapillarattraktion größere Mengen der Losung, die Atznatron und unzersetztes Salz enthält, zurückzuhalten. Die Stirnwände und die Diaphragmen konvergieren von oben nach unten.

Die Anode besteht aus mehreren langen Kohlenplatten *8*, sie tritt durch den Deckel *4* ein und wird darin eingedichtet. Die Kohlen ruhen unten in einer langen Rinne *1a* auf, die in der Grundplatte *1* ausgespart wird. Die Anodenwände sind einander parallel, der Zwischenraum zwischen Anodenflache und Diaphragma nimmt also nach oben zu.

Für das Chlor ist eine geeignete Ableitung vorgesehen Das Gefäß ruht auf einer geneigten Patte *11*, welche mit der Kathode in elektrischem Kontakt steht.

Außerhalb der Kathode ist eine Kastenwand *12* vorgesehen, die mit den Längsbarren *3* und den Wanden *2* dicht verbunden ist und mit diesen eine Kammer *13* bildet, welche die Kathoden umschließt. Das untere Ende dieses Gehäuses ist durch einen Zwischenraum *14* von der Platte *11* getrennt. Es wird ein Speise-

gefäß vorgesehen, aus welchem die Salzlösung durch ein Rohr (auf Fig. 181 punktiert) in die Zelle fließt, das Flüssigkeitsniveau steht im Speisegefäß ebenso hoch wie in der Zelle. Die Salzlösung fließt aus einem Vorratsgefäß durch ein Rohr und ein Flüssigkeitsventil zum Speisegefäß. Das Ventil ruht auf einer Spindel auf Lagern und kann mittels Fortsatz und Stellschraube genau gestellt werden.[1]

Zelle und Gefäß werden mit Salzlösung beschickt ehe man den Strom einschaltet.

Setzt man beispielsweise voraus, daß der Elektrolyt aus praktisch gesättigter Kochsalzlösung besteht, so wird sich folgendes abspielen. Die Lösung wird durch den Strom zerlegt und tritt durch das Diaphragma von der Anode zur Kathode. An der Anode tritt Chlor auf, an der Kathode bildet sich Ätznatron, der an der Kathode entwickelte Wasserstoff füllt die Kammer *13* und entweicht durch den Spalt *14*. Da die Lösung, die Ätznatron und noch unzersetztes Salz enthält, die Poren der schwammigen Kathode völlig ausfüllt, sinkt sie in den Zwischenräumen herab, die Elektrolyse geht indessen weiter und die Zersetzung des Kochsalzes in dieser Lösung schreitet vor, bis die schließlich auf die Platte *11* fließende Lösung einen höchsten Ätzalkaligehalt und einen niedrigsten Kochsalzgehalt aufweist. Da die Kammer *13* mit Wasserstoff gefüllt wird, der leichter ist als Luft, sammelt sich dieses Gas zuerst oben an und drängt nach und nach die ganze Luft durch *11* hinaus, bis die Kathode endlich in einer feuchten Wasserstoffwolke eingehüllt ist. Dies hindert den Zutritt von Luft und hiermit die Verdunstung der Flüssigkeit in der Kathode und auch die Oxydation des Kathodenkupfers oder -eisens. Das Magnesium- oder Calciumchlorid wird an der Kathode in Hydroxyd übergeführt, aber solange die Kathode von der feuchten Wasserstoffwolke umgeben und die Verdunstung dadurch gehindert wird, fallen die Hydroxyde von Magnesium und Calcium nicht aus, sondern fließen in Lösung mit dem Ätznatron auf die Platte *11*. Der Kasten *12* und der Umstand, daß das Wasserstoffvolumen abgegrenzt bleibt, verhindert das Entweichen von alkalischen Dämpfen mit dem Wasserstoff, Tröpfchen werden auf den Wänden *12* kondensiert und fließen auf die Platte *11*. Die Kammer *13* dient auch als Wärmeisolation, welche ein Auskühlen der Zelle hindert und die Spannung demgemäß erniedrigt.

Es folgen 7 Patentansprüche.

---

1) Auf der Originalzeichnung sind Vorrats- und Speisegefäß ersichtlich gemacht, die auf Fig. 181 fehlen.

Ausübung: siehe II. Teil.

Diskussion: Die Neigung der Diaphragmenelektroden bezweckt vielleicht die Stromdichte oben zu verringern, wo der hydrostatische Druck kleiner, die abfließende Laugenmenge also geringer ist. Möglicherweise sollen dadurch die Chlorblasen vom Diaphragma besser ferngehalten werden, das sie chemisch angreifen önnten.

Edward A. Allen, Rumford-Falls (Maine) und **Hugh K. Moore,** Lyon.

87. U. S. A.-Pat. Nr. 716804 vom 23. Dezember 1902.

Beschreibung: Zelle und Beschreibung entsprechen im Wesen völlig dem vorstehenden U. S. A.-Pat. Nr. 703289. Es wird wieder eine schwammige Kathode verwendet, Verschiedenheiten kommen nur in einigen Details vor, so entfällt die Gaskammer *13* (Fig. 182).

Die beistehenden Fig. 182 u. 183 illustrieren die Anordnung zur Genüge.

Es wird angeführt, daß die besten Resultate mit Stromdichten von 444 bis 510 Amperes pro Quadratmeter Kathodenfläche erzielt werden. Das Filterdiaphragma soll 3 Liter pro Quadratmeter Diaphragmenfläche in der Stunde durchlassen. Die Temperatur soll nicht über 80° steigen, die Speiselösung soll möglichst konzentriert sein

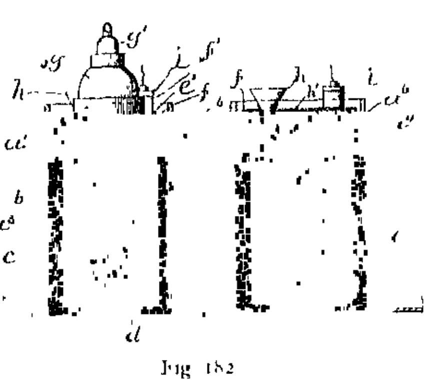


Fig 182

Ausubung und Diskussion siehe II Teil.

Vorliegendes Patent bildet nur eine Nacherfindung der Hargreaves-Bird-Zelle. Die Abänderungen sind nicht als Verbesserungen anzusehen, sie entspringen vermutlich patentrechtlichen und kaum technischen Erwägungen.

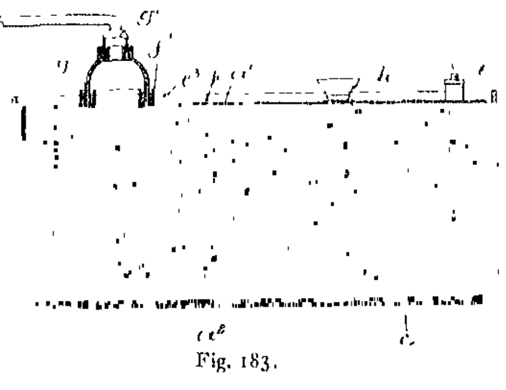


Fig. 183.

H. K. Moore.

88. U. S. A.-Pat. Nr. 728274 vom Jahre 1903.

Beschreibung: Zur Herstellung des Kontaktes zwischen Stromschiene und Kohlenelektrode wird ein platinierter Kupferzapfen *20* in die Kohlenelektrode versenkt. Mit diesem ist ein Kupferstab *18* verschraubt, der an seinem oberen Ende einen mit Quecksilber gefüllten Napf *19* trägt, in welchen der Kontaktdraht taucht. Um den Kupferstab durch den Anodenraum führen zu können, wird er durch ein Glasrohr *22* geschützt, das durch Anziehen der Schrauben und durch die Zwischenlagen *23*, *24* eingedichtet werden kann.

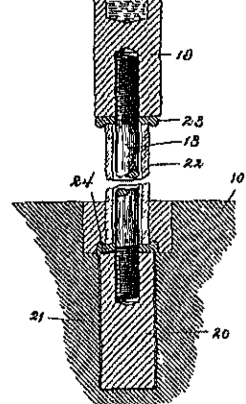
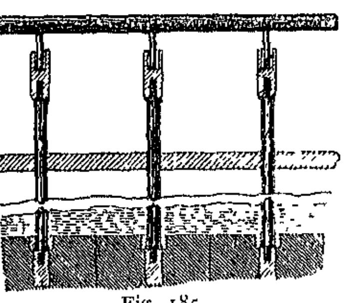


Fig. 184.


Fig. 185.

Rodmann.

89. U. S. A.-Pat. Nr. 720741 (1903).

Beschreibung: Aus Kautschuk werden poröse Diaphragmen in analoger Weise hergestellt, wie man etwa Gummischwämme herstellt: man mengt Kautschuk mit Schwefel und mit löslichen Substanzen, vulkanisiert und laugt schließlich mit Wasser aus

Clinton P. Townsend.

90. 91 U. S. A.-Pat. Nr. 779383, 779384 vom 3 Januar 1903 (Verfahren, Apparat); siehe D. R. P. Nr. 182040 S. 113.

Specketer (Griesheim-Elektron).

92. U. S. A.-Pat. Nr. 800181 vom 18. Februar 1903, siehe D. R. P. Nr. 157122 S. 145.

93. U. S. A.-Pat. Nr. 951513 siehe D. R. P. Nr. 193307 S. 146.

R. Johanns, Brooklyn.

94. U. S. A.-Pat. Nr. 724580 vom 7. April 1903.

Beschreibung: Ein Glockenapparat, bei welchem die Kathode nicht um die Glocke greift, sondern unterhalb der Glockenöffnung angeordnet wird (Fig. 186). Die Kathoden *6* bestehen aus

einzelnen Stäben oder Drähten, über welche undurchlässige Rinnen *8* (aus Glas oder Zement) gestürzt sind, um den entwickelten Wasserstoff abzuführen und einer Durchmengung des Elektrolyten usw. vorzubeugen.

Der Wasserstoff strömt nach beiden Seiten in Wasserstoffkammern *4*. Die Anoden aus Platin oder Kohle werden oberhalb der Kathoden, vorzugsweise in rechtem Winkel zu diesen angeordnet. Die Speiselösung fließt oberhalb der Anoden durch Trichterröhren *11* zu deren seitlichen Ansatz, der den Strom der

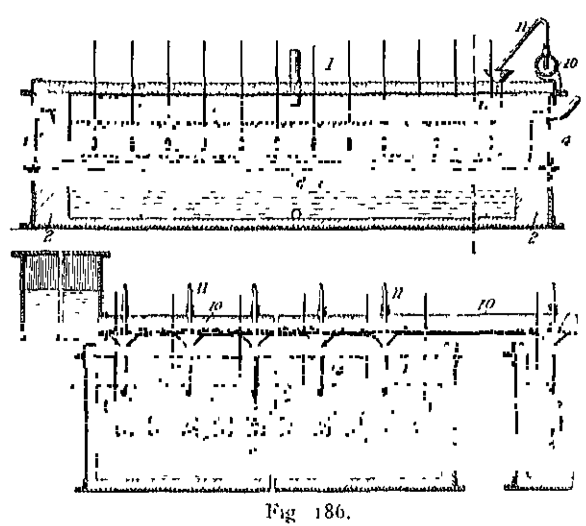


Fig. 186.

Speiselösung horizontal richten soll, um eine ruhige, gleichmäßige Vermengung mit dem Anolyten herbeizuführen. Der Katholyt wird anscheinend im Unterteil des Badgefaßes seitlich abgezogen.

Ausübung. Diese Zelle soll, so heißt es, in einer größeren Anlage (ca. 2000 H P), verwendet werden.

Diskussion. Die Anordnung ähnelt derjenigen, die Richardson im Brit. Pat. Nr 5004 schon im Jahre 1893 beschrieben hat (vgl. S. 161). Diesem Patente gegenuber weist die vorliegende, sonst recht geschickte Anordnung kaum eine wesentliche Neuheit auf. Die Speiselösung wird zwar richtig von oben zugeführt, aber im übrigen wird die Zirkulation der Verteilung der Stromlinien nicht angepaßt und die Ausbeuten bleiben, wie Verf. durch eigene Versuche festgestellt hat, unbefriedigend.

Frank J. Briggs, Everett (Mass.).

95. U. S. A.-Pat. Nr. 727889 vom 12. Mai 1903.

Beschreibung: Das Badgefäß wird vorzugsweise aus Schiefer hergestellt. Eine eiserne Mittelwand teilt es der Länge nach in zwei symmetrische Hälften. Diese Zwischenwand dient gleichzeitig als mittlere Kathode. Jede der zwei Hälften der Zelle dient zur Aufnahme je einer Anodenzelle sowie seitlicher Kathoden. Diese zwei Zwillingsanodenzellen — der Erfinder nennt sie „twin dialyser" — sind vollkommen abgeschlossen und tauchen freihängend bis zu passender Höhe in die äußere Badlösung. Der Oberteil, vorzugsweise aus Schiefer hergestellt, wird oben durch einen Schieferdeckel abgeschlossen, durch welchen die Kohlenanoden, Speiselösungsrohr, Gasabführungsrohr usw. geführt sind, nach unten grenzt er an einen sackförmigen Teil aus perforiertem Eisenblech von U-förmigem Querschnitt, der innen erst mit einem Asbestgewebe dann mit Asbestpappe ausgelegt ist und der den eigentlichen Anodenraum bildet. Damit, daß die Anodenzellen hängend angeordnet werden, wird bezweckt, daß sie nach oben und unten beweglich bleiben, durch solche Höhenverschiebungen soll der hydrostatische Überdruck in der Anodenzelle — die Geschwindigkeit des Durchtritts des Anolyten aus der Anodenzelle durch das Diaphragma in den Kathodenraum wird ja durch diesen Überdruck bestimmt — konstant gehalten werden. Der Anmelder ist nämlich der Ansicht, daß die Niveauhöhe im Anodenraum schwer zu kontrollieren und noch schwieriger konstant zu halten ist, und er strebt es mit seiner Anordnung an, daß sich die Niveaudifferenz infolge der Gewichtsanderungen des flüssigen Inhalts der Anodenzellen, die auf Wagbalken aufgehängt werden, selbsttätig gleichhält

96. U. S. A.-Pat. Nr. 776490 vom 6. Dezember 1904.

Beschreibung: Es wird eine Anodenkonstruktion patentiert, die für die vorstehend beschriebene Zelle bestimmt ist. Eine Reihe von mehreren starken Kohlenstäben wird durch Winkeleisen umfaßt und durch Schrauben zusammengepreßt. Die Horizontalflache der Winkeleisen dient als Auflage auf dem Deckel. Die einzelnen Elektrodenköpfe sind elliptisch und werden zu zweit durch eine Kupferschiene verbunden.

97 U. S. A.-Pat. Nr. 802960 vom 24 Oktober 1905.

Die im U. S. A.-Pat. Nr. 727889 beschriebene Zelle wird im Detail abgeandert, um das Gewicht der beweglichen Teile zu reduzieren. Das Badgefäß soll aus Eisenblech hergestellt werden und als Kathode dienen, die Seitenkathoden fallen dann fort. Das sackförmige perforierte Blech, das die Außenwand der Anodenzellen

bildet, soll auch als Kathode dienen können, Hebelübersetzunge sollen die Bewegungen erleichtern usw.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Originalität kann den beschriebenen Zellenanordnungen nicht abgesprochen werden, wenn man sie auch nicht zweckmäßig finden kann. Die Schwierigkeiten, welche durch dies Anordnungen behoben werden sollen, sind keine so großen, da man einer so komplizierten Apparatur den Vorzug geben könnte

C. Fournier, Genf.

98. U. S. A.-Pat. Nr. 734312 vom 21. Juli 1903.

Beschreibung: Die Zelle ist durch Diaphragmen in eine Mittelraum und in zwei äußere Kammern geteilt, letztere diene zur Aufnahme der Kathoden und Anoden, der Mittelraum dien zur Aufnahme der Speiselösung. Diese soll gegen den Kathodenraum einen größeren Druck ausüben wie gegen den Anodenraum trotzdem bildet sich in dem Mittelraum Hypochlorit, das durch Erwärmen und Einführen von Kobaltoxyden in die Mittelkamme (am besten durch Einbringen von Bimsteinstücken, die mit Kobaltoxyden getränkt sind) zerstört wird.

Die Kathodenkammer ist in drei Unterabteilungen geteilt, in die oberste fließt frische Losung ein und geht bei der Elektrolyse in verdünnte Lauge über, jede folgende Kammer enthält stärkere Lauge, die Diaphragmendicke wächst wie die Laugenkonzentration von Kathodenkammer zu Kathodenkammer.

Die Lösung des Mittelraumes wird kontinuierlich abgezogen nachgesattigt und auf eine gewisse Höhe gehoben, um den gewunschten hydrostatischen Druck herzustellen Auch die Anodenlosung zirkuliert und wird automatisch nachgesattigt (siehe D. R. P. Nr. 144302, 146101 S. 104 ff.

Ausubung unbekannt.

Diskussion: Trotz ihrer Kompliziertheit ist die Zirkulation ganz unzweckmaßig, statt einen größeren Druck auf die Kathodenkammer auszuüben als auf die Anodenkammer, speist man rationelle Weise in allen modernen Diaphragmenverfahren den Kathodenraum durch den Anolyten, indem man die Losung vom Anodenraum gegen den Kathodenraum vordringen laßt.

Byrnes.

99. U. S. A.-Pat. Nr. 735404

Beschreibung. Diaphragmen aus gekörntem oder feinpulverigem Magnetit, Ilmenit, Chromeisenstein, Glas- oder Porzellan

che auf geeignete Unterlage in erforderlicher Dicke aufwerden. Geeignet sollen auch fein verteiltes Blei oder e sein. Diese Substanzen leiten den Strom in kompaktem Zune gut, schlecht dagegen in Pulverform.

Blackmann.

100. U. S. A.-Pat. Nr. 745412 vom 1. Dezember 1903.
101. U. S. A.-Pat. Nr. 762227 vom 7. Juni 1904; siehe D. R. P. Nr. 92612 S. 145.

Larchar (Penobscot Chemical Fibre Co.).

102. 103. U. S. A.-Pat. Nr. 736982 (1903), Nr. 793138 vom 27. Juni 1905.

Beschreibung: Die Zelle wird durch Asbestdiaphragmen in innere Anodenräume (Graphitanoden) und äußere Kathodenräume geteilt. Die Kathoden bestehen aus eisernen Lamellen, die in großer Zahl mit geringen Abständen voneinander hochkant gestellt werden, quer zu den Diaphragmaflächen. Dadurch wird der Katholyt in zahlreiche dünne Flüssigkeitslamellen geteilt. Das Niveau im Anodengefäß kann reguliert werden, um den Durchfluß zu variieren.

Ausübung: Die Zelle scheint in der oben genannten Anlage Anwendung zu finden.

Diskussion: Die einzige Besonderheit dieser Zelle ist in der Art der Anordnung der Kathoden zu erblicken, ihr Zweck ist mir unklar geblieben.

Atkins.

104. U. S. A.-Pat. Nr. 754114 (1904).

Beschreibung: Um den Anodenzerfall zu erschweren, soll Kohle mit Paraffin, Wachs oder einem geeigneten Öl getränkt und der Einwirkung der Luft oder eines Stromes ausgesetzt werden. Der Füllstoff soll dadurch in unschmelzbaren Stoff übergeführt werden. Siehe auch Brit. Pat. Nr. 21021 (1902) S. 196.

Yasuda Metaichi, Tokio.

105. U. S. A.-Pat. Nr. 791308 (1905).

Beschreibung: Die Kathoden bestehen aus zwei Eisenblechlamellen und werden durch ein Gehäuse aus Glas, Porzellan oder dergl. eingefaßt, welches die freie Entwicklung des Wasserstoffs hindert und diesen zwangsweise derart abführt, daß er eine Zirkulation der Katholyten hervorruft.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Die Zirkulation des Katholyten braucht nicht erst künstlich herbeigeführt zu werden (siehe Brit. Pat. Nr. 22460 von 1905 S. 189).

Koller und **Askenasy.**

106. U.S A.-Pat. Nr. 809116 vom 2. Januar 1906; siehe D.R.P. Nr. 162361 S. 110.

Gabriel (Bleaching and Caustic Process Co.).

107. U.S.A.-Pat. Nr. 822109 vom 24. Mai 1906.

Beschreibung: Die Zelle ist nach dem Typus der Hargreaves-Bird-Zelle gebaut, die Neuerung besteht darin, daß vom Drahtnetz viele schräg abwärts gerichtete Drähte vorspringen, die Spitzen dieser Drähte reichen in die Löcher einer perforierten Platte, welche parallel zum Diaphragma im Kathodenraum eingesetzt wird. Dadurch soll es ermöglicht werden, daß die Lauge den Drähten entlang und auf beiden Seiten der Platte abfließt, um schneller von der Kathode entfernt zu werden (siehe D. R. P. Nr. 227023 S. 130 und Fig. 93, 94).

108. U. S. A.-Pat. Nr. 859672 vom 16. Juli 1907.

Beschreibung Die Anordnung entspricht derjenigen des vorhergehenden Patentes. Die Graphitanoden tragen vertikale und horizontale Bohrungen, um die Zirkulation zu erleichtern.

Die Kathoden sind etwas breiter als die Anoden, sie treten aber nur dort in Aktion, wo sie den Anoden gegenüberstehen, auf den Seiten werden sie durch Isolatoren (stark geölte Seide, Kautschukblatt, Glimmer usf) geschirmt. Die Zelle ist mit Standrohr, Ablaß-, Zulaßstutzen usw. ausgerüstet (siehe S. 131)

Diese Kleinigkeiten werden in 30 Patentansprüchen breitgetreten.

Granier.

109. U.S.A.-Pat Nr. 820778 vom 28. August 1906, siehe D R P. Nr. 156354 S. 107.

Stubbs.

110. U. S. A.-Pat. Nr. 867319 (1907), siehe D.R P. Nr 114103 S. 143, Nr. 154653 S. 143.

Leo H. Baekeland.

111. U. S. A.-Pat. Nr. 855221 vom 28. Mai 1907. Elektrolytisches Diaphragma und dessen Herstellungsweise.

Beschreibung: „Den Gegenstand vorliegender Erfindung bildet die Herstellung eines Diaphragmas für elektrolytische Zwecke, vorzugsweise für die Elektrolyse von Kochsalzlösung.

Das Diaphragma kann in jedem gewünschten Porositätsgrade hergestellt und seine Porosität kann nachträglich geändert werden, wenn dies erforderlich ist. Es enthält keine Bestandteile, die dem Angriff der Salzlösung oder der aus dieser entstehenden Produkte der Elektrolyse unterliegen, es ist ferner stark, biegsam und dauerhaft. In dieser Hinsicht ist es jedem mir bekannten Diaphragma überlegen.

Mein verbessertes Diaphragma ist hauptsächlich für Kochsalzelektrolysen gedacht, bei denen begrenzte Lösungsmengen vom Anodenraum (durch das Diaphragma) in den Kathodenraum treten, in welchem Ätzalkali gebildet und abgeschieden wird, z. B. in einer Zelle vom Konstruktionstyp des U. S. A.-Pat. Nr. 779383 vom 3. Januar 1905 (D. R. P. Nr. 182940) von Clinton Paul Townsend. In einer Zelle solcher Konstruktion ist es wünschenswert, daß das Diaphragma eine wesentlich gleichförmige Porosität besitzt, damit die Konzentration des Alkalis über die ganze Oberfläche der Kathode wesentlich gleichförmig verteilt sei. Es ist des ferneren wünschenswert, daß dieses Diaphragma in großen Blättern herstellbar, und daß es mechanisch widerstandsfähig genug sei, um ohne Verletzung mechanisch gereinigt werden zu können. Die nach meiner Erfindung hergestellten Diaphragmen besitzen alle diese Eigenschaften.

Vorzugsweise stellt man diese Diaphragmen auf folgende Weise her: Auf die Oberfläche eines Gewebes aus Asbest (Asbesttuch) trage ich einen durchlässigen Überzug auf, in Form einer Paste oder eines Anstriches, der aus einem Eisenoxyd wie Venetianerrot oder Indischrot (Venetian red or Indian red), Asbestpulver oder einem entsprechenden Füllmaterial und einem kittenden Material oder einem Bindemittel, als welches ich mit Vorliebe Ferro- oder Ferrihydroxyd wähle, besteht. Diese Anstrichmasse kann hergestellt werden durch Fällung von 400 ccm einer Eisenchloridlösung vom spez. Gew. ca. 1,4, mittels überschüssigen Ätzalkalis, durch Zusatz von etwa 500 g Eisenoxydpulver und ca. 1200 g Asbestpulver, völliges Einverleiben derselben in der alkalischen Masse und Anmachen dieser Mischung mit solcher Menge Wasser, daß man eine etwas dicke Farbe (a rather thick paint) erhält. Diese Mischung wird gleichmäßig auf dem Asbesttuch ausgebreitet, man laßt sie daselbst auftrocknen bis das Diaphragma zum Gebrauch fertig ist.

Der genannte Überschuß an Ätzalkali ist wünschenswert, da er die Bildung eines kohärenten und dauerhaften Überzugs durch seine Bindewirkung erleichtert.

Für meine Zwecke sehe ich Ferro- und Ferrihydroxyd als gleichwertig an, zumal da ersteres während des Trocknens des

Diaphragmas teilweise oder vollständig in letzeres übergeht. Vor dem Ferrihydroxyd besitzt es den Vorteil größerer Wohlfeilheit, da man es durch Auflösen von Abfalleisen in käufliche Salzsäure und Fällung der entstehenden Eisenchlorürlösung gewinnen kann.

Ich beschränke mich nicht darauf, lediglich die genannten Stoffe in den Verhältnissen zu verwenden, die ich oben als bevorzugte erwähne. Das Asbesttuch ist von Natur aus an und für sich ganz durchlässig, seine Maschen und Zwischenräume sind ungleichförmig in Form und Verteilung und lassen das Asbesttuch für sich allein als ganz ungeeignet für meine Zwecke erscheinen. Bei der Bildung meines Diaphragmas ist es notwendig, daß diese Maschen und Zwischenräume durch einen anhaftenden und durchlässigen Überzug, der unter den Gebrauchsbedingungen unangegriffen bleibt, überdeckt oder ausgefüllt werden. Die Verwendung organischer Stoffe ist zu vermeiden.

Mein Diaphragma ist von appretierter Asbestpappe oder -papier, das bisher für solche Zwecke verwendet wurde, gänzlich verschieden. Solche Pappen oder Blätter sind, selbst in trockenem Zustande, schwer ohne Verletzung zu verwenden, wenn sie naß sind, bilden sie einen Stoff ohne Widerstandskraft, es ist unmöglich sie auf mechanischem Wege zu reinigen. Sie sind mit Stoffen organischer Natur appretiert, die gewöhnlich Stärkecharakter besitzen, aufquellen, wenn sie naß werden und die Durchlässigkeit des Diaphragmas dadurch herabsetzen, solche Appreturen erleiden ferner auch einen Angriff durch die Lösung und durch die Produkte der Elektrolyse."

Ansprüche. 1. Ein Diaphragma, bestehend aus einem durchlässigen (pervious) Grundmaterial und einem durchlässigen Überzug oder Füllmaterial, welches in beschriebener Weise darauf getrocknet wird.

2. Ein Diaphragma, bestehend aus einer Gewebsmasse als Basis und einem durchlässigen Überzug oder Füllmaterial, das darauf, wie beschrieben, getrocknet wird.

3. Ein Diaphragma, bestehend aus Asbestgewebe und einem durchlässigen Überzug oder Füllmaterial, das darauf, wie beschrieben, getrocknet wird.

4. Ein Diaphragma, bestehend aus einer durchbrochenen Basis und einem durchlässigen Überzug oder Füllmaterial, das ein Eisenoxyd und ein Bindemittel, wie beschrieben, enthält.

5. Ein Diaphragma, bestehend aus Asbesttuch als Basis, einem durchlässigen darauf getrockneten Überzug oder Füllmaterial,

welches ein Oxyd des Eisens enthält und einem Bindemittel, wie beschrieben.

6. Ein Diaphragma, bestehend aus einer Basis von Asbesttuch und einem aufgebrachten durchlässigen Überzug oder Füllmaterial, welches ein Oxyd des Eisens enthält, einem Füllmaterial und einem Bindemittel, wie beschrieben.

7. Ein Diaphragma, bestehend aus einer Basis von Asbesttuch und einem aufgebrachten durchlässigen Überzug oder Füllmaterial, welch letzteres ein Oxyd des Eisens enthält, ferner Asbest und ein Hydroxyd des Eisens, wie beschrieben.

8. Ein Diaphragma, bestehend aus einer Basis von Asbesttuch und einem aufgebrachten durchlässigen Überzug oder Füllmaterial, welch letzteres eine alkalische Mischung von Eisenoxyd, Asbest und ein Hydroxyd des Eisens enthält, wie beschrieben.

9. Die Methode der Herstellung des Diaphragmas, darin bestehend, daß man auf ein durchbrochenes Material einen durchlässigen Überzug oder ein durchlässiges Füllmaterial aufträgt und dieses, wie beschrieben, darauf trocknet

A u s ü b u n g u n d D i s k u s s i o n: siehe II Teil (Townsend-Zelle). Diaphragmen aus Asbestgewebe mit aufgelagerter Pulverschicht hat B i l l i t e r D. R. P. Nr. 101 234 S. 110 ff. schon früher beschrieben und verwendet. Die hier beschriebenen Diaphragmen können aber auch für vertikale Anordnung dienen, weil das Pulvergemisch, im Gegensatze zum D. R. P. Nr 101 234 mit dem Asbestgewebe mechanisch verbunden ist und fest daran haftet.

Gibbs.

112. U. S. A.-Pat. Nr. 874 064 vom 17. Dezember 1907.

B e s c h r e i b u n g: Die vertikalen Kathoden sind mit trichterartigen, nach der Anode gerichteten Vorsprüngen versehen. Diese Vorsprünge dringen in Asbestdiaphragmen ein. Das sich vorzugsweise an den Vorsprüngen bildende Ätznatron wird durch Strömung des Elektrolyten durch die Öffnungen nach außen und aus dem Bereiche der elektrolytischen Tätigkeit geführt (siehe auch Brit. Pat. Nr. 27830 von 1907 S 101).

A u s ü b u n g: unbekannt.

D i s k u s s i o n Das Wesen der Neuerung, die Gestaltung der Kathode, weist eine gewisse Verwandtschaft mit der Anodenkonstruktion des Konsortiums (siehe D. R. P. Nr. 164 720 S. 111 f.) auf. Die Anordnung ist aber hier eine vertikale.

Rines.

113. U.S.A.-Pat. Nr. 878425 vom 4. Febuar 1908.

Beschreibung: Die Kathode besteht aus perforiertem, zickzackförmig gebogenem Blech, sie ist horizontal angeordnet und teilt die Zelle in zwei Räume. Ein Diaphragma aus Asbestpapier das sich den Formen der Kathode anschmiegt, bedeckt dieselbe Von den dachförmig emporragenden Flächen der Kathode ist etwa die obere Hälfte durch einen isolierenden Anstrich abgeschirmt, so daß nur die Täler in Aktion treten. Die untere Fläche der über dem Diaphragma angeordneten Anodenkohlen läuft parallel mit der Kathodenfläche, von den Anoden hängen also keilförmige Fortsätze in die Vertiefungen der Kathode.

Die ganze Anordnung soll eine schnellere Entfernung des Kathodenproduktes bezwecken, das, dem höheren spez. Gewicht entsprechend, sich schnell in die tiefsten Regionen der Kathodenfläche hinabzieht.

Der Kathodenraum wird bis ca. 1 Zoll unter den Kathoden mit Wasser gefüllt und dieses wird mit einer Flüssigkeit überschichtet, welche auf dem Wasser resp dem herabtropfenden Kathodenprodukt schwimmt, um letzteres vor der Einwirkung der Kohlensäure zu schützen.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Es handelt sich um eine ganz unwesentliche Abänderung der horizontalen Zelle Hargreaves-Birds Die Form der Kathode ist (Ähnlichkeit mit dem Brit Pat Nr. 6040 von 1894) zwecklos weder die Diffusion noch die Überführung wird dadurch gehindert, letztere wird sogar eher befördert

H. Hirtz.

114 U S A.-Pat. Nr 885008 vom 28 April 1908

Beschreibung Ein Diaphragma wird durch Eintauchen eines Asbesttuches in eine Lösung von Ferrocyankalium oder Ferricyankalium, dann eine Lösung von Kupfersulfat hergestellt

Diskussion: Ferrocyankupfermembranen hat schon Pfeffer zu seinen berühmten Untersuchungen verwendet

F. A. Decker.

115. U.S A.-Pat Nr 895732 vom 11. August 1908

Beschreibung: Vier blattförmige Diaphragmen (aus porösem Ton oder poröser Kohle) werden durch ein Rahmenwerk auf ziemlich umständliche Weise zu einer Diaphragmenfläche verbunden Mehrere solche Diaphragmen können filterpressenartig vereint werden

M. Ruthenburg.

116. U. S. A.-Pat. Nr. 898785 vom 15. September 1908.

Beschreibung: Die Zelle hat die Form eines Zylinders, sie ist mit einem zylindrischen, unten geschlossenen Diaphragma ausgerüstet, dessen Innenraum als Anodenraum dient. Die Kathode aus Drahtnetz umgibt das zylindrische Diaphragma. Der Kathodenraum bleibt offen. Eine Reihe solcher Zellen wird zusammengeschaltet, alle Kathodenräume — und dies bildet die einzige Besonderheit — werden durch Heberrohre miteinander verbunden, deren Schenkel auf der einen Seite knapp unter dem Niveau des Katholyten, auf der anderen Seite nahe dem Zellenboden endigen. Der Katholyt wird durch diese Heberrohre der Reihe nach durch mehrere Kathoden derart geführt, daß jeder folgende Zellenraum durch den leichteren, alkaliärmeren Teil aus dem vorhergehenden Kathodenraum gespeist wird.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Bei der gewählten vertikalen Anordnung wird der Katholyt (bei den technisch üblichen Stromdichten) durch die Wasserstoffblasen so kräftig durchgemischt, daß merkliche Dichteunterschiede in den verschiedenen Höhenzonen unter normalen Verhältnissen kaum auftreten.

Dr. Jean Billiter.

117. U. S. A.-Pat. Nr. 903951 vom 17. Oktober 1908, siehe Brit. Pat. Nr. 24594 vom Jahre 1908 S. 191.

118. U. S. A.-Pat. Nr. 928734 vom 20. Juli 1909 und

119. U. S. A.-Pat. Nr. 934385 vom 14. September 1909, siehe D. R. P. Nr. 101234 S. 119.

Roberts.

120. U. S. A.-Pat. Nr. 936430 vom 4. Oktober 1909.

Beschreibung: Blätter aus Holz oder zu Blättern gepreßter Holzschliff sollen durch Verkohlung infolge langsamer, gleichmäßiger Erhitzung (event. zwischen Eisenblechen, um Deformationen zu verhüten) brauchbare Diaphragmen liefern.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Dieses Patent schließt sich dem U. S. A.-Pat. Nr. 831474 (s. Nr. 12 S. 220) desselben Erfinders an und hat mit seinem Patent Nr. 522614 (S. 220) viel Verwandtschaft. Siehe hierzu auch II. Teil Verfahren Roberts.

Stubbs.

121. U. S. A.-Pat. Nr. 947358 vom 25. Januar 1910, siehe Brit. Pat. Nr. 12709 vom Jahre 1909 S. 214.

Elmer A. Sperry (der Hooker Electrochemical Co. übertragen).

122. U. S. A.-Pat. Nr. 961549 vom 14. Juni 1910.

Beschreibung: Die Erfindung betrifft die Gestaltung der Kathodenbleche für Zellen vom Typus der Hargreaves-Bird resp. der Townsend-Zelle. Die Kathoden bestehen aus gelochten Blechen, die Gesamtausdehnung der Löcher beträgt etwa 50% der ursprünglichen Fläche. Nach Angaben der Patentschrift soll es nun viel vorteilhafter sein, den Löchern eine, in vertikaler Richtung gestreckte (statt etwa einer kreisrunden) Form zu erteilen. Sie sollen sich dann schwerer verstopfen, die Berührungsflächen der Kathode mit dem Diaphragma sollen dabei gleichzeitig größer werden usf. Die Stromzuführung erfolgt an den Seitenkanten quer zur Richtung der Löcher.

Ausübung: vermutlich in den Werken der Hooker Electrochemical Co.

Diskussion: Siehe II. Teil (Townsend-Zelle).

Clinton P. Townsend.

123. U. S. A.-Pat. Nr. 972947 vom 18. Oktober 1910.

Beschreibung: Die Zelle, deren Konstruktion von derjenigen des U. A. S.-Pat. Nr. 779383, 779384 resp. des D. R. P. Nr. 182040 (S. 113) nur wenig abweicht, ist auf beistehender Fig. 187 im Vertikalschnitt (Querschnitt) dargestellt. Die Diaphragmen F werden aus Asbest oder anderem geeigneten durchlassigen Material hergestellt und auf der äußeren Seite durch die Metallkathode E, auf der inneren Seite durch Platten G gestützt, die aus Steinzeug, Hartgummi(?!) oder anderem geeigneten nichtleitenden Material bestehen. Die Platten G sind natürlich perforiert, um dem Strom den Durchgang zu gestatten. Sie können übrigens wegbleiben, wenn das Diaphragma selbst infolge seiner Herstellungsweise genügenden inneren Halt besitzt.

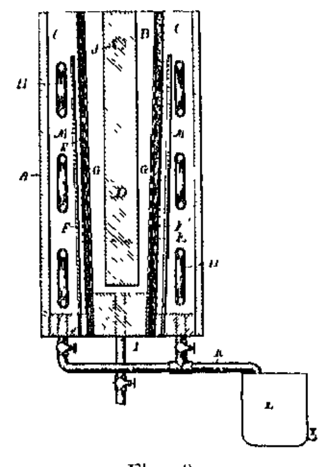


Fig. 187.

In der Beschreibung wird hervorgehoben, daß die Diaphragmen auf der Zeichnung zwar geneigt angeordnet sind (sie divergieren, wie man auf Fig. 187 sieht, nach oben), daß dieser Umstand aber durchaus nicht wesentlich ist. (Diese Anordnung ähnelt derjenigen Moore's, siehe U.S.A.-Pat. Nr. 703 289 S. 245, insbesondere Fig. 181, S. 246.)

Den Diaphragmenelektroden ungefähr parallel sind Metallplatten M angeordnet, die neben dem Zellenboden mit Öffnungen oder Bohrungen versehen sind und die nach oben nicht ganz bis zum Flüssigkeitsspiegel reichen. Sie sind nicht in der Mitte des Kathodenraumes angeordnet, sondern näher zur Diaphragmenelektrode als zur Außenwand. Dadurch soll bezweckt werden, daß die von den Kathoden aufsteigenden Gasblasen das Öl, welches dem Kathodenraum C erfüllt, in Zirkulation versetzen. Die Platte M wird dabei nahe der Kathode angeordnet, damit die Aufwärtsbewegung des Öls an der Kathode besonders rasch erfolge, während das Öl im Zwischenraume zwischen M und der Außenwand A nur langsamer herabströmt. Offenbar soll die rasche Aufwärtsbewegung des Öls die Ablösung der Ätznatrontropfen von der Kathode befördern, die langsame Abwärtsbewegung das Absetzen der schwereren Lösungstropfen erleichtern.

Das Alkali setzt sich auf dem Boden des Kathodenraumes ab und wird durch K nach L abgelassen.

Die Schlangenrohre H dienen zum Heizen oder zum Kühlen der Flüssigkeit.

Die Salzlösung wird im gleichmäßigen Strome durch die Zelle geführt, sie tritt unten durch I ein und fließt oben durch J aus.

Zur Füllung des Kathodenraumes dient eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, vorzugsweise unverseifbares Öl.

Den Hauptinhalt der Patentschrift bildet die ausführliche Aufzählung von Vorzügen, welche die Verwendung nicht mischbarer (wohl zugleich auch isolierender) Flüssigkeit zur Beschickung des Kathodenraumes mit sich bringt, sie werden ausführlich in 11 Punkten dargelegt.

Es wird endlich eine Konstruktion angegeben, bei welcher sowohl Anoden wie Kathoden an einen mit Öl gefüllten Raum grenzen. Sie entspricht ungefähr der Anordnung der Fig. 187, nur daß die Anode D fortfällt. Der Mittelraum dient vielmehr lediglich zur Aufnahme des Elektrolyten, von den Seitenelektroden dient dann die eine als Anode, die andere als Kathode.

Es folgen 12 Patentansprüche, deren erster folgendermaßen lautet:

1. Verfahren zur Elektrolyse von Lösungen, darin bestehend, daß Strom durch eine Lösung zu einer Elektrode geleitet und ein Produkt der Elektrolyse mittels einer Flüssigkeit gewonnen wird, die mit Wasser und mit wäßrigen Lösungen nicht mischbar ist und auf das Produkt keine dauernde Wirkung ausübt.

Nach Anspruch 2 wird der Strom durch eine Lösung und ein Diaphragma zu einer Elektrode geleitet — der Rest wörtlich gleichlautend.

Im Anspruch 3 wird die Verwendung unverseifbaren Öls geschützt.

In Anspruch 4 die Verwendung eines Diaphragmas und einer Elektrode zwischen einer Lösung und einer mit der Lösung nicht mischbaren Flüssigkeit.

Im Anspruch 5 dasselbe für unverseifbares Öl.

Anspruch 6 schützt die Zirkulation der nicht mischbaren Flüssigkeit.

Anspruch 7 die Hervorrufung der Zirkulation durch Gasblasen.

Anspruch 8 dasselbe bei Gegenwart eines Diaphragmas.

Anspruch 9 dasselbe bei Gegenwart eines Diaphragmas und einer Elektrode.

Anspruch 10 die schnelle Aufwärts-, die langsamere Abwärtsbewegung der nicht mischbaren Flüssigkeit.

Anspruch 11 die Hervorrufung der Zirkulation der nicht mischbaren Flüssigkeit durch Gase.

Anspruch 12 endlich die Entfernung des Produktes der Elektrolyse durch die nicht mischbare Flüssigkeit und die Temperaturregelung des Elektrolyten.

Ausübung siehe II Teil.

Diskussion. Es fällt auf, daß der anscheinend wesentliche Teil der Neuerungen die geneigte Anordnung der Diaphragmenkathoden, die Verwendung von Schirmen *G* in den Ansprüchen gar nicht, die rasche Aufwärtsbewegung und langsame Abwärtsbewegung des Öls erst an 10. Stelle erscheint, daß vielmehr die Patentansprüche nur das wiederholen, was die ersten Townsend-Patente schon enthalten oder was allgemein bekannt ist (z. B. Anspruch 7). Betreffs der technischen Besprechung siehe Näheres im II. Teil.

Dr. Adolf Clemm.

124. U. S. A.-Pat. Nr. 973171 siehe D. R. P. Nr. 227096 S. 131.

J. R. Crocker.

125. U. S. A.-Pat. Nr. 982037 vom 30. September 1909.

Beschreibung: Die auf Fig. 188 im vertikalen Querschnitt dargestellte Zelle ist vom Typus der Hargreaves-Bird-Zelle und sie ähnelt insbesondere der im U. S. A-Pat. Nr. 703289 S. 245 beschriebenen Zelle Moore's. Die Diaphragmenelektroden *9, 10, 11, 12* werden noch stärker geneigt dargestellt. Die (bei Moore parallelepipedischen) Anoden besitzen die Form eines Keiles, ihre Außenflächen sind den Diaphragmenflächen parallel. Sie werden aus Platten zusammengesetzt. In den keilförmigen mit dichter Masse ausgefüllten Innenraum werden Kernleiter *16, 21* eingelassen, welche die Stromverbindung vermitteln (Ähnlichkeit mit D. R. P. Nr. 154653 S. 143). Die Enden der Kernleiter, welche in die Kohlenplatten ragen, werden durch eine Lage dichten Kitts *33* vor chemischen Angriffen geschützt. Die Anoden ruhen auf Sockeln *27* auf.

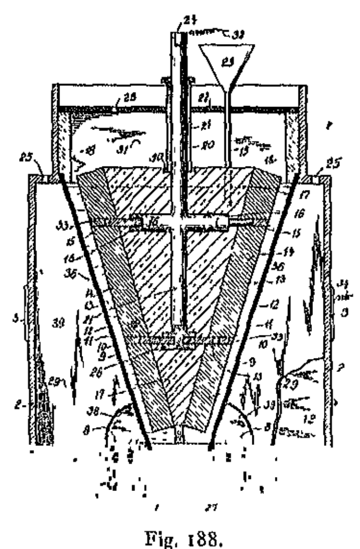


Fig. 188.

Der Elektrolyt *13* füllt den engen Raum zwischen Anode und Diaphragma aus. Der Kathodenraum ist geschlossen und besitzt nur die Öffnungen *35*. Der Stromanschluß *34* der Kathoden erfolgt durch das äußere Gefäß (Eisen) bei *3*.

Der Katholyt fließt von den Diaphragmenelektroden ab und sammelt sich in den Rinnen *5* an, die im Boden des Kathodengefäßes ausgespart sind, daselbst kann er durch Heizrohre *6, 7* konzentriert werden.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Durch die starke Neigung soll vielleicht ein Abtropfen des Katholyten (statt des Abfließens längs der Kathode) erzielt werden. Die Konzentrierung der Lauge im Kathodengefäß dürfte bezwecken, ein Dampfeinleiten, welches das Produkt verdünnt (wie es in Hargreaves-Bird-Patenten beschrieben wird), überflüssig zu machen.

J. J. Greenwood.

126. U. S. A.-Pat. Nr. 984905 vom 22. Februar 1909.

Beschreibung: Trichterförmige Diaphragmenelektroden (siehe Fig. 189) werden aufgestapelt; in den Kathodenräumen wird Minderdruck erzeugt, um einen gleichmäßigen Strom des Anolyten zur Kathode herzustellen. Siehe auch Brit. Pat. Nr. 25208 vom Jahre 1908.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: siehe Diskussion zum Brit. Pat. Nr. 25208 von 1908, S. 196.

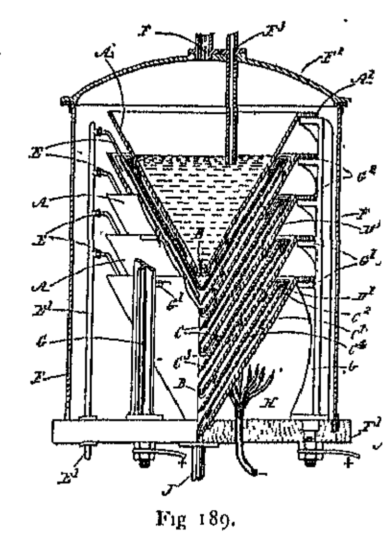


Fig 189.

W. S. Heltzen.

127. U. S. A.-Pat. Nr. 984915 vom 10. Mai 1910.

Beschreibung: Zur Herstellung poröser Diaphragmen sol ein Brei aus Kalk, Zement und Asbestwolle auf eine Asbestplatte gestrichen werden. Man saugt dann Luft hindurch, der Brei wir dadurch an die Platte gepreßt, und haftet fest an derselben.

Ausübung: unbekannt.

Diskussion: Durch das Anpressen des Breies dürfte di Porosität des Diaphragmas sehr verringert werden

---

Patent-Nummernverzeichnis.

Das Zeichen * gibt an, daß das betr. Patent vollinhaltlich wiedergegeben ist.

I. Deutsche Reichspatente.

D. R. P. Nr.	Autor	lfd. Nr.	Seite
76704	Riguelle	84	138
77340	Craney	29	57
77881	Hoepfner	129	145
78147	Bell	30	58
78539	Craney	31	59
78732	Pieper	86	138
79258	Kellner	87	139
79658	Craney	32	60
80735	Hoepfner	33	61
80454	Rickmann	88	139
81792	Thofern	34	61
81893	Hulin	35	62
82352	Anciennes Salines Domaniales de l'Est	89	139
83527*	Hargreaves und Bird	36	62
84547	Bein	37	66
85154*	Hargreaves und Bird	38	67
86101	Heeren	91	140
87338	Peyrusson	39	68
87676*	Carmichael	40	69
87735	Baldo	41	78
88001*	Hargreaves und Bird	42	79
88341	Heraeus	111	142
88681	Steffahny	92	140
89782	Hoepfner	43	83
89980	Hoepfner	93	140
90032	Steffahny	112	142
90636	Hoepfner	113	142
92612	Blackmann	130	145
94296	Peyrusson	44	84
105208	Schmalhausen	45	84
107917	Bein (Salzbergwerk Neu-Staßfurt)	46	86
109218	Girouard	47	87
109302	Ochs	94	141
111289*	Hargreaves und Bird	48	88
112818	Carmichael	49	90
113055*	Hargreaves	50	91
114193	General Electrolytic Parent Co. (Hargreaves und Bird)	116	143
114391	Eycken, Moritz und Leroy	51	93
116411	Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chimique „Volta"	52	94
121931	Schollmeyer	53	95
121932	Cohn und Geisenberger	54	96
124404	Carmichael	118	143
125882	Nettl	119	143
128915	Fraissinet	120	143
130049	Barnes	55	97
132588	Heraeus	121	143

II. Britische Patente.

Jahr	Brit. Pat. Nr.	Autor	lfd. Nr.	Seite
1884	6736	Hoepfner	13	151
„	16437	William	159	205
1887	6417	Marx	14	151
1888	7751	Trickett und Noad	15	151
„	14199	Parker und Robinson	16	151
„	14239	Greenwood	17	151
„	18494	Robert und Brevoort	160	205
1889	2310	Parker und Robinson	18	151
„	2331	Dowland und Mills	19	152
1890	1246	Fitzgerald und Falconer	238	215
„	2296	Richardson und Holland	20	152
„	2297	Richardson und Holland	21	153
„	6266	Marx	22	153
„	11699	Nahnsen	23	153
„	17861	Marx	240	215
„	18990	Greenwood	24	153
„	20111	Lake (Roberts und McGraw)	25	153
1891	3738	Marx	26	154
„	5547	Kellner	27	154
„	5983	Le Sueur	28	155
„	9079	Hoepfner	241	215
„	11519	Le Sueur	164	205
„	11620	Lever	29	155
„	15050	Le Sueur	30	155
„	18597	Andreoli	31	155
„	19704	Richardson	32	155
„	19775	Breuer	165	206
„	20413	Bamberg	33	156
„	20713	Kellner	34	156
1892	88	Lake (Cutten)	35	157
„	6007	Parker und Robinson	242	215
„	6407	Hermite und Dubosc	36	158
„	6346	Kellner	37	158
„	6347	Kellner	38	158
„	6709	Fitzgerald	39	158
„	10266	Kellner	40	159
„	15113	Roubertie, Lapeyre und Grenier	41	159
„	15196	Andreoli	42	159
„	16262	Faure	43	159
„	16822	Craney	44	159
„	18036	Hargreaves und Bird	45	159
„	18871	Hargreaves und Bird	46	160
„	19170	Blackmann	47	161
„	19953	Richardson	251	216
„	23733	Parker	48	161
„	23919	Craney	49	161
1893	757	Barnett	201	210
„	758	Barnett	201	210

Jahr	Brit. Pat. Nr.	Autor	lfd. Nr.	Seite
1893	1 661	Andreoli	50	161
„	2 586	Waite	168	206
„	3 743	Liveing	243	215
„	3 744	Liveing	51	162
„	4 225	Bedford	52	162
„	5 197	Hargreaves und Bird	53	162
„	5 198	Hargreaves und Bird	54	162
„	5 525	Holland	55	162
„	5 694	Richardson	56	162
„	6 605	Parker	169	206
„	8 176	Hanbury	57	163
„	9 295	Craney	58	163
„	9 296	Craney	59	163
„	9 297	Craney	60	163
„	9 906	Fitzgerald	244	215
„	11 105	Craney	61	163
„	11 106	Craney	62	163
„	11 107	Craney	63	163
„	11 108	Craney	64	164
„	12 662	Andreoli	65	164
„	12 857	Richardson	66	164
„	13 406	Haddan (Comp. Electrochimique de St. Béron)	67	165
„	14 131	Hargreaves und Bird	68	165
„	15 610	Baily und Guthrie	69	165
„	15 906	Young (Société Outhenin-Chalandre Fils et Cie)	70	165
„	17 127	Craney	71	166
„	18 173	Hargreaves und Bird	72	166
„	19 688	Richardson	73	166
„	19 791	Hurter, Auer und Muspratt	74	166
„	21 631	Caldwell	75	167
„	23 436	Lake (Union Chemical Co.)	76	167
„	23 478	Coehn	77	168
„	23 913	Haddan (Blackmore)	78	168
„	24 276	Guthrie	79	169
1894	835	Hargreaves und Bird	80	169
„	5 721	Smith (Jorgensen)	81	170
„	6 046	Liénard	82	170
„	7 801	Kellner	172	206
„	7 950	Guthrie	83	171
„	8 061	Carmichael	84	171
„	9 761	Craney	85	172
„	9 949	Craney	86	172
„	9 979	Craney	87	172
„	11 587	Hulin	88	173
„	11 664	Drake	89	173
„	13 358	Lake (Roberts)	90	173
„	13 377	Jensen (Störmer)	91	173

Jahr	Brit. Pat. Nr.	Autor	lfd. Nr.	Seite
1894	13756	Waite	92	173
„	14988	Wise (Solvay)	93	174
„	15276	Kiliani, Rathenau, Suter und Elektrochemische Werke	175	206
„	18910	Jensen (Cappelen)	94	174
„	21838	Bein	95	174
„	24630	Blackmore	96	174
1895	9806	Comboul	176	207
„	10929	Hermite, Paterson, Cooper	211	211
„	11016	Blackmann	97	175
„	12316	Darling	98	175
„	14342	Kolb und Lambert	99	176
„	17505	Hoepfner	212	211
„	18406	Baldo	100	176
„	22207	Kellner	213	211
1896	1144	Heraeus	214	212
„	5098	Baldo	101	177
„	5616	Peyrusson	102	177
„	12149	Holland	103	177
„	13521	Jensen (Cappelen)	216	212
„	14393	Jensen (Störmer)	217	212
„	14584	Secrétan	218	212
„	15834	Outhenin-Chalandre	104	178
„	20059	Connor	219	212
1897	6029	Taylor, Cooke und Montgomery . .	105	178
„	11402	Romme	106	178
„	17161	Hargreaves	107	179
„	21178	Hargreaves	108	179
„	25519	Hargreaves	220	212
1898	15502	Hargreaves	109	180
„	10129	Imray (Österr. Verein für Chemische und Metallurgische Produktion) .	110	180
„	22872	Loiselet	177	207
1899	3048	Chalandre, Colas und Gérard . . .	111	180
„	4068	Heraeus	221	212
„	5199	Holland und Laurie	112	180
„	5200	Holland und Laurie	113	181
„	6087	Dow	114	181
„	9031	General Electrolytic Patent Co., Hargreaves und Stubbs . . .	222	212
„	10205	Girouard	115	181
„	10320	Carmichael	116	181
„	10247	Smith	179	207
„	22028	Eycken, Leroy und Moritz	117	181
„	24058	Bein	118	181
1900	1457	Barnes	119	181
„	1543	Vis	120	181
„	2372	Merry und Noble	121	182

Jahr	Brit. Pat. Nr.		lfd. Nr.	Seite
1908	25208	Greenwood	154	196
1909	12709	Connor Stubbs u. Elektrolytic Alkali Co.	235	214
„	25118	Gesellschaft für chemische Industrie	156	196
1910	11603*	Billiter	157	196

III. Amerikanische Patente.

U.S.A.-P. Nr.	Autor	lfd. Nr.	Seite
415644	Kerner und Marx	1	218
442334	Roberts	2	218
442396	Roberts	3	219
442404	Roberts	4	219
450103	Le Sueur	13	221
450104	Le Sueur	14	221
468880	Le Sueur	15	221
480491	Cutten	21	223
487996	Craney	25	224
488708	Craney	26	224
489667	Greenwood	43	225
489990	Blackmann	41	224
491700	Cutten	22	223
496863	Craney	27	224
496864	Craney	28	224
496865	Craney	29	224
498768	Craney	30	224
498769	Craney	31	224
498770	Craney	32	224
498771	Craney	33	224
501121	Waite	45	225
501628	Richardson	46	225
504774	Craney	34	224
505805	Cutten	23	223
507886	Craney	35	224
508211	Richardson	47	225
508801	Blackmore	48	225
510831	Blackmore	49	226
510000	Cutten	24	223
511682	Chalandre	50	226
512266	Andreoli	53	226
514318	Greenwood	44	225
514681	Le Sueur	16	221
518040	Le Sueur	17	221
518710	Carmichael	55	227
518786	Le Sueur	18	221
520257	Craney	36	224
522614	Roberts	[illegible]	220
522615	Roberts	5	219
522616	Roberts	6	219

Alphabetisches Autorenverzeichnis.

Druckfehlerberichtigung.

S. 155 zweite Zeile von oben lies:
(statt D. R. P. Nr. 62912 S. 31) D. R. P. Nr. 60755 S. 24

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. d. S.